SÉRIE VIII. — TOME IV. N° 7. JUILLET 1943.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LA THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

Par E. DARMOIS.

Sommaire. — On rappelle les différentes définitions de la concentration, en insistant sur le rapport molaire. Les applications de la thermodynamique aux solutions doivent viser des buts pratiques. C'est pourquoi l'exposé utilise les conceptions de G. N. Lewis qui ont fait leurs preuves. L'enthalpie, l'énergie libre, la fugacité sont définies. La fugacité partielle d'un composant en solution remplace le potentiel chimique de Gibbs. L'équation de Duhem-Margules permet de présenter simplement la loi tonométrique de Raoult que tous les physicochimistes sérieux regardent actuellement comme la loi fondamentale de la théorie des solutions; elle permet de définir la *solution idéale*. On rappelle comment les lois des solutions diluées peuvent se démontrer simplement à partir d'une hypothèse très simple. Dès que la solution n'est plus infiniment diluée, il faut faire intervenir la notion d'activité. On la définit, ainsi que le coefficient d'activité. Comme exemples pratiques d'utilisation des quantités partielles de Lewis, on traite des questions de « volume en solution » et de chaleurs de dissolution. On donne enfin quelques détails sur les *solutions régulières*, généralisation des solutions idéales.

Introduction.

Le phénomène de la dissolution est un de ceux qui ont le plus intrigué les chimistes de tous les temps. Conformément à un adage célèbre, les alchimistes croyaient que les corps ne réagissent qu'une fois dissous. Ils ont même cru un moment à l'existence d'un dissolvant universel (Alkahest); la recherche de ce dissolvant n'a pas abouti; mais c'est en le cherchant qu'ils ont trouvé par exemple les grands acides minéraux, dissolvants des métaux.

Le problème de la recherche des solvants a conservé toute son importance à l'heure actuelle, même pour des buts simplement pratiques, comme les séparations par dissolution fractionnée, la mise en solution des nombreux produits synthétiques actuellement employés comme revêtements, etc. Nous avons l'intention d'indiquer quelques-uns des résultats obtenus dans la recherche des règles permettant de prévoir quels dissolvants il faudra employer pour un produit donné et en même temps de prévoir la solubilité. Pour la recherche de ces règles de solubilité, la loi de Raoult est d'un grand secours, d'où la nécessité de la présenter de nouveau et plus généralement de revenir sur la thermodynamique des solutions.

A. Généralités.

QU'EST-CE QU'UNE SOLUTION ? — Bien que les divers auteurs diffèrent beaucoup d'opinion sur la définition d'une solution, il semble qu'on puisse s'accorder sur la suivante : la dispersion d'un « corps dissous » dans un milieu convenable, le « solvant ». Nous aurons l'occasion de revenir sur la nature des particules ultimes du corps dissous.

Nous appellerons comme d'usage, *composants* d'une solution les substances pures à l'aide desquelles elle pourra être préparée. Il pourra y avoir quelque ambiguïté dans le choix des composants; par exemple une solution d'acide sulfurique dans l'eau peut se préparer, soit avec SO_3 et H_2O, soit avec SO_4H_2 et H_2O, soit même avec les trois substances. Il sera toujours possible de réduire le nombre des composants au minimum, ici à deux; la solution est *binaire*.

Les propriétés d'une solution dépendront, en outre de la pression et de la température, de sa composition, ou comme on dit la plupart du temps pour une solution binaire, de sa *concentration*.

Rappelons que, à une température donnée, la concentration du corps dissous ne peut dépasser une certaine valeur qui correspond à la solution *saturée*. Les solutions de concentration inférieure sont dites non saturées.

Définition de la concentration. — Pour définir la concentration d'une solution on emploie concurremment plusieurs procédés.

Le *titre* est le nombre de grammes du corps dissous pour 1 (ou 100) g de mélange. Cette notation a l'avantage d'être symétrique pour le solvant et le corps dissous et d'être en outre indépendante de la température.

La concentration en volume est très usitée en titrimétrie, en polarimétrie; elle désigne le nombre de grammes de corps dissous contenus dans un certain volume de solution (1 dl en polarimétrie). En titrimétrie, on donne plutôt le nombre de molécules-grammes [*moles* (1)] contenues dans 1 l de solution. Cette notation particularise le corps dissous; elle dépend de la température; la solution se dilate quand T augmente et sa teneur par litre diminue.

La *molarité* désigne le nombre de moles du corps dissous mélangées à 1000 g de solvant, notation indépendante de T.

Le rapport molaire nous sera beaucoup plus utile. Si n_1 moles du composant n° 1 sont mélangées à n_2 moles du composant n° 2, on appelle rapports molaires des deux composants les deux fractions $x_1 = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)}$ et $x_2 = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)}$. On a évidemment $x_1 + x_2 = 1$. Cette notation est symétrique pour les deux composants; elle est aussi indépendante de T. De plus si le nombre des composants est supérieur à deux, elle se généralise immédiatement.

A quelle notation donner la préférence? Pour des raisons simplement pratiques, il n'est pas indifférent d'employer l'un ou l'autre procédé. Dans les comparaisons de solubilité, un solvant apparaît meilleur ou plus mauvais qu'un autre suivant que l'on compare les solubilités suivant tel ou tel mode. Les chiffres suivants sont relatifs à la solubilité, à 25° C, du soufre dans le benzène et le toluène (concentration de la solution saturée)

	Grammes pour 100.	Grammes par litre.	Mol. pour 100.
C_6H_6	2,07	18,5	0,641
C_7H_8	2,02	17,8	0,735

Suivant que l'on emploie un procédé d'évaluation ou l'autre, l'ordre des solvants peut se trouver inversé.

Une remarque s'impose à propos de tous les procédés qui utilisent les moles des composants. Quel poids moléculaire faut-il employer pour les composants en solution? Nous prendrons toujours le P. M. chimique; autrement dit nos notations ne préjugent absolument rien au sujet de l'état moléculaire des composants.

Dans beaucoup de cas, il est d'autre part difficile de faire la distinction entre le solvant et le corps dissous. C'est déjà le cas pour les couples de liquides qui se mélangent en toute proportion comme l'eau et l'alcool. Pour les solutions d'un solide, il peut sembler que le corps dissous est le corps qui se dépose quand on refroidit la solution. Mais si l'on considère par exemple une solution de NO_3Ag dans l'eau, c'est celle-ci qui cristallise quand on refroidit une solution étendue; c'est au contraire le nitrate qui se dépose avec une solution concentrée. Pour cette raison, à cause aussi de la symétrie des notations, on donne de plus en plus la préférence aux procédés qui font jouer un rôle symétrique aux différents composants de la solution.

État du corps dissous en solution. — Dans la théorie de van't Hoff [1], le solvant ne joue aucun rôle; on considère la pression osmotique comme exercée par le corps dissous, vaporisé en quelque sorte dans l'espace vide offert par le solvant. Il ne faut pas en conclure que le corps dissous est à l'état gazeux dans la solution. Dans cette hypothèse en effet, la chaleur de dissolution devrait être égale à la chaleur de vaporisation pour un corps dissous liquide et à celle de sublimation pour un corps dissous solide. Or, quand la solution est « idéale » (*voir* plus loin) la chaleur de dissolution d'un liquide est nulle, celle d'un solide égale à la chaleur de fusion. Par exemple, la chaleur de fusion de la naphtaline est 36,7 cal/g; suivent quelques chaleurs de dissolution pour divers solvants : benzène 34,5; éther 37,9; alcool 36,5; acétone 34,1; aniline 36,9. Il résulte de ces chiffres que *le corps dissous est à l'état liquide dans la solution*, comme le solvant; ses molécules sont dispersées et possèdent l'état d'agitation correspondant à l'état liquide. Ces remarques montrent une fois de plus le rôle analogue du corps dissous et du solvant; elles justifieraient un résumé préalable de nos connaissances sur l'état liquide. Nous renverrons le lecteur à notre ouvrage récent sur cette question [2].

B. Fonctions thermodynamiques. Fugacité.

Pendant assez longtemps, on s'est contenté de la théorie de van't Hoff; actuellement cette théorie joue un rôle de plus en plus effacé et il devient tout à fait nécessaire, si l'on veut comprendre le mécanisme de la dissolution, de faire intervenir explicitement les forces qui s'exercent entre les différentes molécules en solution. Il est cependant toujours utile, avant d'énoncer les interprétations mécaniques, d'employer la thermodynamique. L'application de la thermodynamique aux solutions n'a pas été aussi heureusement faite par tous les auteurs, et l'on rencontre dans la littérature correspondante un certain nombre d'erreurs. Dès 1907, G. N. Lewis a attiré l'attention sur cette question; nous suivrons d'une façon générale ses méthodes, qui permettent d'arriver à des résultats à la fois pratiques et corrects.

(1) Nous emploierons constamment cette abréviation.

Elles font jouer un rôle important à la fonction thermodynamique, que l'usage universel tend de plus en plus à appeler « énergie libre ». C'est la fonction connue $F = U + pv - TS$ (U, énergie interne; S, entropie) (²). C'est une propriété « extensive »; pour un corps pur donné, F est proportionnelle à la masse; pour un système de corps, les (F) s'ajoutent.

On tend également de plus en plus à désigner la quantité $H = U + pv$ (contenu de chaleur) sous le nom *d'enthalpie*.

On trouvera dans les cours de thermodynamique la démonstration des deux formules :

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p = -S = \frac{(F-H)}{T} \quad (^3), \qquad (1)$$

$$\left(\frac{dF}{dp}\right)_T = v \quad (v, \text{ volume spécifique}). \qquad (2)$$

Ces deux formules s'appliquent pour un corps pur. Nous admettrons aussi que pour un système de corps, la condition générale d'équilibre est le minimum de F; autrement dit, à l'équilibre, F reste inchangée dans toute transformation infiniment petite à T et p constants.

Quand deux phases d'un corps pur sont en contact, comme l'eau et la glace, il y a une valeur de F par unité de masse pour le solide, soit F_s et une pour le liquide, F_l. Si $F_s > F_l$, la glace tend à fondre pour réaliser le minimum de F; Lewis dit que la « tendance à l'échappement » de l'eau est plus grande dans la glace que dans le liquide.

Si l'on fond, sous les conditions d'équilibre, l'unité de masse de glace, F reste inchangée pour l'ensemble, d'après ce qui précède. Or F diminue de F_s pour la glace et augmente de F_l pour l'eau, donc $F_s = F_l$. Cette condition peut remplacer l'invariance de F pour l'équilibre; d'une façon générale, si plusieurs phases d'un corps pur sont au contact, la condition d'équilibre est l'égalité de l'énergie libre par unité de masse dans chaque phase.

Si l'une des phases est un gaz parfait, la valeur de F s'écrit, pour 1 mole, $F = RT\,l\,n\,p + C(T)$. L'emploi de F a un inconvénient; quand $p \to 0$, $F \to -\infty$. Pour remédier à cet inconvénient, Lewis a inventé un autre critère d'équilibre, la fugacité.

La fugacité. — La pression définit F pour la phase gazeuse; p peut donc servir de mesure quantitative de F pour les phases en équilibre avec une vapeur. Mais si cette vapeur ne suit pas la loi des gaz parfaits, la valeur de F donnée ci-dessus ne s'applique plus. Lewis appelle « fugacité » une quantité f liée à l'énergie libre molaire par

$$F = RT \ln f + B(T). \qquad (3)$$

A basse pression, f est identique à p pour un gaz. Pour une pression notable, f diffère de p. On peut calculer f pour chaque valeur de p si l'on connaît l'équation d'état du gaz. En combinant (2) et (3), on tire en effet

$$v = RT\left(\frac{d \ln f}{dp}\right)_T. \qquad (4)$$

En intégrant (4) entre deux pressions p_0 et p, on a

$$RT \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \int_{p_0}^{p} v\,dp. \qquad (5)$$

Si $v(p, T)$ est connu, on calculera f connaissant f_0. On pourra choisir p_0 très faible, pour pouvoir poser $f_0 = p_0$.

Fugacité d'un gaz obéissant a l'équation de van der Waals. — On pose $p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$; on calcule dp en fonction de v et l'on trouve

$$\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \frac{v}{(v-b)} - \frac{v_0}{(v_0-b)} - \ln(v-b) - \ln(v_0-b) - \frac{2a}{vRT} + \frac{2a}{v_0RT}.$$

Si $p_0 \to 0$, $f_0 \to p_0$, $v_0 \to \infty$; on trouve alors

$$\ln f = \ln\frac{RT}{(v-b)} + \frac{b}{(v-b)} - \frac{2a}{vRT}. \qquad (6)$$

Formule approchée pour la fugacité d'un gaz. — Il est facile de voir que si $p \to 0$ on peut écrire

$$v = \frac{RT}{p} - \alpha,$$

où α tend vers une valeur constante (⁴).

On a alors

$$RT \ln\frac{f}{f_0} = \int_{p_0}^{p} v\,dp = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \alpha(p - p_0),$$

ce qui s'écrit, quand $p_0 \to 0$

$$\ln f = \ln p - \frac{\alpha p}{RT}.$$

Négligeant les termes supérieurs dans $e^{-\frac{\alpha p}{RT}}$, il vient $\frac{pv}{RT} = \frac{f}{p}$, ce qu'on peut écrire

$$f = \frac{p^2}{p_{id}}, \qquad (7)$$

où p_{id} est la pression qu'aurait un gaz parfait sous le volume v. Le Tableau I donne, pour CO^2 à 60° C, les valeurs de f calculées par (6) avec $a = 3{,}1.10^6$

(²) Les notations et les appellations ne sont malheureusement pas unifiées. Certains auteurs notent F l'énergie utilisable : $U - JTS$, et ils appellent G (fonction de Gibbs) ce que nous notons F et appelons énergie libre.

(³) Nous emploierons constamment la notation $\left(\frac{dz}{dx}\right)_y$, où l'indice y veut dire « à y constant », pour désigner la dérivée partielle de $z(x, y)$ par rapport à x.

(⁴) $\alpha \to \frac{a}{RT} - b$ d'après l'équation de van der Waals.

et $b = 43{,}0$; à côté sont les valeurs de $\frac{f}{p}$ et celles de $\frac{p}{p_{id}}$.

TABLEAU I.

p (atm).	f.	$\frac{f}{p}$.	$\frac{p}{p_{id}}$.
25.......	23,2	0,928	0,922
50.......	42,8	0,86	0,83
100......	70,4	0,70	0,51
200......	91	0,45	0,43
300......	112	0,37	0,59

A 50 atm la formule approchée n'est fausse que de 4 pour 100. En tout cas, la fugacité est très rapidement différente de la pression.

FUGACITÉ D'UN LIQUIDE. — Elle est égale à celle de sa vapeur saturante. A 25° C le chlore liquide a une pression de vapeur de 7,63 atm. Par (7) on calcule 6,99 pour le gaz; c'est aussi la fugacité du liquide. A 0° C, la pression est 3,66, la fugacité 3,44.

VARIATION DE LA FUGACITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE. — On suppose que l'on compare 1 mole d'une substance dans un état déterminé (énergie libre F) à la même quantité sous forme de gaz parfait à la même température (énergie libre F_0). On a

$$F - F_0 = RT \ln\left(\frac{f}{f_0}\right).$$

On différentie cette équation par rapport à T, p restant constante pour les deux états

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p - \left(\frac{dF_0}{dT}\right) = R \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) + RT\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p - RT\left(\frac{d \ln f_0}{dT}\right)$$

$$(f_0 = p_0 = \text{const.});$$

d'autre part

$$\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \frac{(F - F_0)}{RT},$$

d'où

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_p - \left(\frac{dF_0}{dT}\right)_p = \frac{F}{T} - \frac{F_0}{T} + RT\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p$$

et enfin d'après :

$$\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p = \frac{(H_0 - H)}{RT^2}. \tag{8}$$

La quantité $H_0 - H$ est la « chaleur idéale de vaporisation », changement de l'enthalpie de la substance (par mole) quand elle se vaporise dans le vide. La formule s'applique à un solide, à un liquide et même à la détente d'un gaz.

ÉNERGIE LIBRE PARTIELLE MOLAIRE D'UN CONSTITUANT DANS UNE SOLUTION. — On définit cette quantité pour le composant n° 1 par la formule

$$\overline{F}_1 = \left(\frac{dF}{dn_1}\right)_{n_2, n_3, \ldots},$$

où F est l'énergie libre totale du mélange qui contient n_1 moles du n° 1, n_2 du n° 2, etc. Les $(\overline{F}_1)$ dépendent de p, T, et de la composition du mélange c'est-à-dire des (n).

Considérons une grande quantité d'un mélange de cette composition; ajoutons-lui n_1 moles du n° 1; F augmente par définition de $n_1 \overline{F}_1$. Opérons de même pour le n° 2, etc. F aura augmenté en tout de

$$F = n_1 \overline{F}_1 + n_2 \overline{F}_2 + \ldots. \tag{9}$$

Or, on aura ainsi fabriqué précisément en plus le mélange de n_1 moles du n° 1, etc. Donc (9) représente F pour ce mélange. La formule (9) s'applique pour des (n) quelconques; on peut y faire varier la composition d'une façon quelconque, à p et T constants. Cette variation entraînera une variation de F qui s'écrit

$$dF = n_1\, d\overline{F}_1 + n_2\, d\overline{F}_2 + \ldots + \overline{F}_1\, dn_1 + \overline{F}_2\, dn_2 + \ldots.$$

D'après la définition des $(\overline{F}_1)$, $dF = \left(\frac{dF}{dn_1}\right)_{n_2} dn_1 + \ldots$, ce qui s'écrit $dF = \overline{F}_1\, dn_1 + \ldots$. Ce qui prouve que

$$n_1\, d\overline{F}_1 + n_2\, d\overline{F}_2 + \ldots = 0. \tag{10}$$

Cette formule importante, due à Gibbs, montre que, si l'on change la composition d'une solution, les $(\overline{F}_1)$ qui dépendent de cette composition, changent; mais leurs variations ne sont pas indépendantes.

FUGACITÉ D'UN COMPOSANT D'UNE SOLUTION. — On la définira par $\overline{F}_1 = RT \ln f_1 + B_1(T)$. Notre critère général d'équilibre s'appliquera alors aux systèmes comprenant des solutions. Quand la fugacité d'un composant sera la même dans toutes les phases en contact, ce composant n'aura aucune tendance à passer d'une phase dans une autre. La fugacité partielle généralise la notion de potentiel chimique d'un composant d'après Gibbs.

AUTRES QUANTITÉS PARTIELLES MOLAIRES. — On voit de suite que n'importe quelle quantité « extensive » analogue à F aura aussi des valeurs partielles molaires. Exemples : H, S.

Une quantité dont nous ferons souvent usage est le *volume molaire partiel*; il est défini par $\overline{v}_1 = \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{n_2} \ldots$; V, volume total de la solution.

En différentiant les deux équations (1) et (2) par rapport à n_1, et en tenant compte de ce qu'on peut inverser l'ordre de deux dérivations par

rapport à n_1 et p, on obtient les deux équations

$$\left(\frac{d\overline{F}_1}{dp}\right)_{T, n_2, \ldots} = \overline{v}_1, \quad (11)$$

$$\left(\frac{d\overline{F}_1}{dT}\right)_{p, n_2, \ldots} = \frac{(\overline{F}_1 - \overline{H}_1)}{T}. \quad (12)$$

Les mêmes équations s'appliquent aux fugacités partielles sous la forme

$$\left(\frac{d \ln f_1}{dT}\right)_{T, n_2, \ldots} = \frac{\overline{v}_1}{RT}, \quad (13)$$

$$\left(\frac{d \ln f_1}{dp}\right)_{p, n_2, \ldots} = \frac{(H_1^0 - \overline{H}_1)}{RT}, \quad (14)$$

$H_1^0 - \overline{H}_1$ est la chaleur idéale de vaporisation du composant n° 1 passant de la solution dans le vide.

Équation de Duhem-Margules. — Dans l'équation (10) supposons que le changement de composition soit obtenu par la variation de n_1 seul. Comme les rapports $\frac{n_2}{n_1}$, etc. interviennent seuls pour déterminer la composition et que les (n) sont proportionnels aux rapports molaires, on peut écrire (10) sous la forme

$$x_1\left(\frac{d\overline{F}_1}{dx_1}\right)_{p, T} + x_2\left(\frac{d\overline{F}_2}{dx_1}\right)_{p, T} + \ldots = 0,$$

ou, en introduisant les fugacités

$$x_1\left(\frac{d \ln f_1}{dx_1}\right)_{p, T} + x_2\left(\frac{d \ln f_2}{dx_1}\right)_{p, T} + \ldots = 0. \quad (15)$$

Soit une solution *binaire*, comme $x_1 + x_2 = 1$, $dx_1 = -dx_2$; on aura alors

$$x_1\left(\frac{d \ln f_1}{dx_1}\right)_{p, T} = x_2\left(\frac{d \ln f_2}{dx_2}\right)_{p, T}.$$

Pour des vapeurs approchant de l'état parfait, l'on écrira

$$x_1\left(\frac{d \ln p_1}{dx_1}\right)_{p, T} = x_2\left(\frac{d \ln p_2}{dx_2}\right)_{p, T}. \quad (16)$$

C'est cette relation qui a été obtenue par Duhem [3].

Supposons qu'on ait tracé, comme dans la figure 1, la courbe des pressions partielles de vapeur des deux composants en fonction du rapport molaire de l'un d'eux. La relation (16) montre qu'au point de même x, les deux inclinaisons des deux courbes sont dans un rapport déterminé.

$$\frac{\frac{dp_1}{dx_1}}{\frac{dp_2}{dx_2}} = \frac{\frac{p_1}{x_1}}{\frac{p_2}{x_2}}. \quad (17)$$

Si l'une des deux courbes est une droite, $\frac{dp_1}{dx_1} = \frac{p_1}{x_1}$; la même égalité a lieu pour le composant n° 2, donc la deuxième courbe est aussi une droite. On dit dans ce cas que le mélange suit la loi de Raoult ou qu'il est *idéal*. On a alors

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad \text{et} \quad p_2 = p_2^0 x_2, \quad (18)$$

p_1^0 et p_2^0 sont les deux pressions de vapeur des deux liquides purs.

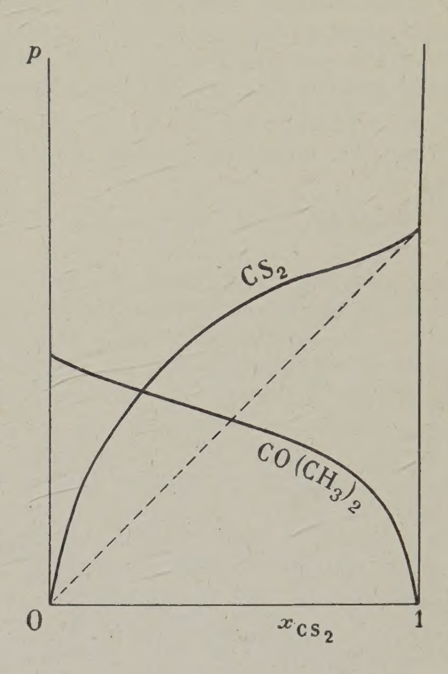


Fig. 1. — Pressions partielles du mélange acétone-sulfure de carbone.

C. Les solutions idéales. La loi de Raoult.

Le concept de « solution idéale » présente à peu près les mêmes avantages que celui de « gaz parfait ». Lewis emploie d'ailleurs l'expression de « solution parfaite ». Ce concept fournit une norme pour la classification des solutions; étant donnée une solution inconnue, il donne une première approximation pour les propriétés de cette solution. Enfin, comme nous le verrons, pour les solutions non électrolytiques, il est exact à la limite pour les solutions infiniment étendues.

La définition d'une solution idéale varie suivant les auteurs; pour la suite, il sera commode d'adopter la définition suivante (Ewan) : « un mélange idéal est celui qui obéit à la loi de Raoult dans toute l'étendue des concentrations, à toute température et à toute pression ».

Il est entendu que nous appelons loi de Raoult la loi dite « tonométrique » exprimée par les équations (18) et qui règle l'abaissement de pression de vapeur de l'un des liquides (solvant) quand la concentration du deuxième (corps dissous) varie (5). Le

(5) En tenant compte de $x_1 + x_2 = 1$, la loi peut s'écrire

raisonnement simple suivant permet de prévoir cette loi, au moins pour certains mélanges.

La pression de vapeur d'un liquide est une résultante des forces intermoléculaires et du mouvement thermique, celui-ci tendant à expulser des molécules vers la phase gazeuse, celles-là tendant à les retenir dans la phase liquide. Imaginons un mélange de deux composants très semblables, comme par exemple les deux antipodes optiques d'un corps actif ou les deux xylènes ortho et méta. Si l'on remplace

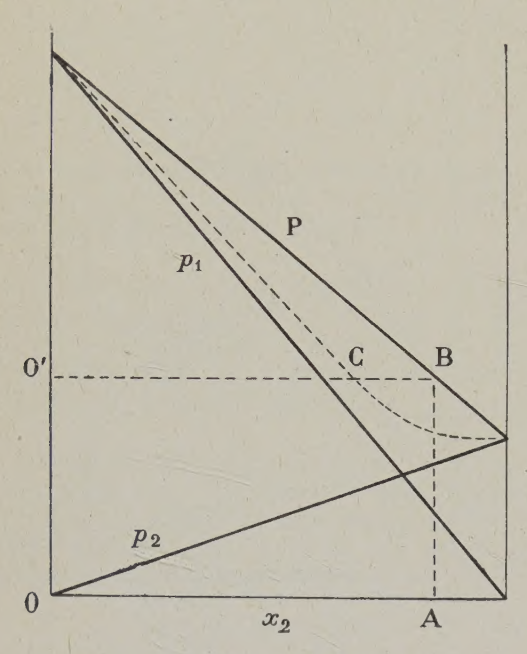


Fig. 2. — Graphiques de la loi de Raoult.

une partie du n° 1 par du n° 2, ce deuxième composant n'intervient que comme un diluant du premier; les forces subies par une molécule de l'espèce n° 1 sont les mêmes dans le mélange que dans le n° 1 pur. A température constante, le mouvement thermique reste constant; le nombre des molécules n° 1 qui s'échappent vers le gaz est seulement changé en proportion de leur nombre dans le liquide, donc aussi la pression de vapeur dans la même proportion. Cette proportion est celle que nous avons appelée plus haut la fraction molaire. D'où la loi tonométrique de Raoult, applicable aux deux constituants volatils d'un mélange : « La pression partielle de vapeur d'un constituant est proportionnelle à son rapport molaire dans le mélange ». Ce qui s'écrit $p_1 = k_1 x_1$ et $p_2 = k_2 x_2$. Comme la loi est exacte pour toute valeur des x, en faisant $x = 1$ on trouve évidemment la pression du liquide pur. La loi de Raoult doit être sûrement valable pour deux isotopes, deux isomères optiques; l'expérience a montré qu'elle s'appliquait au couple bromure d'éthylène-bromure de propylène (Zawidski), aux mélanges de carbures saturés, au couple Cl_4Sn — Cl_4Ti, etc. [6].

La loi de Raoult se représente simplement par le graphique de la figure 2. Les deux droites inclinées donnent p_1 et p_2; celle qui joint les deux points des liquides purs donne la pression totale de vapeur $P = p_1 + p_2$. P est en effet fonction linéaire de x_2; on a

$$\left.\begin{array}{l} p_2 = p_2^0 x_2 \quad \text{et} \quad p_1 = p_1^0(1 - x_2), \\ \text{donc} \\ P = p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0). \end{array}\right\} \quad (19)$$

La vapeur qui surmonte le mélange n'a pas du tout la composition de celui-ci; il est commode d'avoir cette composition sur le même graphique. Pour cela, soit l'abscisse OA $= x_2$ et AB $= P$, on trace la ligne $P =$ const., passant par B et l'on porte $O'C = \frac{p_2}{P} = x'$; c'est le rapport molaire du n° 2 dans la vapeur. La courbe pointillée donne la variation de x avec x_2.

Les deux rapports peuvent être assez différents. Supposons par exemple $p_1^0 = 4p_2^0$; on a $x'_2 = \frac{x_2}{4 - 3x_2}$, pour $x_2 = 0{,}8$, on trouve $x'_2 = 0{,}5$. Le composé volatil n° 1 est évidemment enrichi dans la vapeur. Ce cas est à peu près celui du mélange Cl_4C — Cl_4Sn pour lequel, à 40° C, on a

$$p_1 = 211^{\text{mm}} \quad \text{et} \quad p_2 = 51^{\text{mm}}\text{Hg}.$$

La figure ci-contre change avec T. Si on connaît la variation de p_1^0 et p_2^0 avec T, on peut calculer la courbe d'ébullition sous pression constante. Par exemple, si $P = 760$ mm, la relation (19) permet le calcul de x_2; la relation (18) donne ensuite P_2 et le rapport $\frac{p_2}{760}$ est x'_2. Le Tableau III donne par exemple les nombres pour Cl_4C — Cl_4Sn.

Tableau II.

T° C.	77.	80.	90.	100.	110.	114.
p_1^0.......	760	836	1112	1450	1880	–
p_2^0.......	–	258	362	490	673	760
x_2.......	0	0,132	0,469	0,726	0,928	1
x'_2.......	0	0,045	0,223	0,477	0,822	1

Le graphique est représenté (*fig.* 3). On prend par exemple $T = 100°$ et l'on porte $O'R = x'_2$; $O'E = x_2$. Le lieu des points R est la *courbe de rosée*,

$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$; c'est sous cette forme que Raoult l'a énoncée (*C. R.*, 1887, **104**, 130).

[6] Guggenheim (*Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, p. 151) prétend que les vérifications directes sont très rares. C'est inexact; nous reviendrons sur ce point à propos des solutions idéales.

celui des points E la *courbe d'ébullition*. Dans le cas présent, elles vont sans singularité d'un point d'ébullition à l'autre.

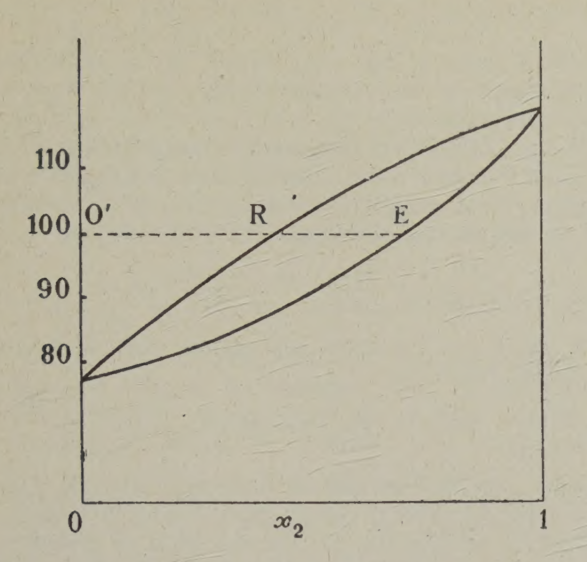


Fig. 3. — Courbes d'ébullition et de rosée pour le mélange Cl_4C-Cl_4Sn.

Remarques importantes. — (*a*) la loi de Raoult introduit naturellement la fraction molaire; la loi est en général inexacte si on la formule avec la concentration en volume. Supposons par exemple qu'on admette la relation

$$p_1 = \frac{K_1 n_1}{V}, \tag{20}$$

où V est le volume total du mélange. Comme nous le reverrons plus loin, pour les mélanges qui suivent la loi de Raoult, on a sensiblement $V = n_1 v_1 + n_2 v_2$ où les (v) sont les volumes molaires des deux composants à l'état liquide pur. On vérifie de suite que les deux formules analogues à (18) s'écrivent

$$p_1 = \frac{p_1^0 n_1 v_1}{(n_1 v_1 + n_2 v_2)} \tag{21}$$

et la formule analogue.

Or, les pressions partielles de vapeur sont liées par la formule de Duhem-Margules qui peut s'écrire

$$n_1 \left(\frac{\mathrm{d} \ln p_1}{\mathrm{d} n_1}\right)_{n_2, T} + n_2 \left(\frac{\mathrm{d} \ln p_2}{\mathrm{d} n_1}\right)_{n_2, T} = 0. \tag{22}$$

La comparaison des deux relations (21) et (22) montre de suite qu'on doit avoir $n_2 (v_2 - v_1) = 0$, c'est-à-dire $v_1 = v_2$. Comme les volumes molaires des deux composants ne sont pas nécessairement égaux, (20) n'est pas non plus exacte dans le cas général. Au contraire, si $v_1 = v_2$, (21) se réduit à la relation de Raoult.

(*b*) On n'emploiera la pression partielle que pour les pressions faibles; quand la vapeur ne suit plus la loi des gaz parfaits, il faut écrire la loi de Raoult

$$f_1 = f_1^0 x_1 \quad \text{et} \quad f_2 = f_2^0 x_2, \tag{23}$$

où les (f) sont les fugacités des deux composants. Quand la concentration sera variable, nous aurons l'occasion d'employer les expressions équivalentes

$$\frac{\mathrm{d} f_1}{f_1} = \frac{f_1}{x_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\mathrm{d} f_1}{\mathrm{d} x_1} = f_1^0 \quad \text{ou encore} \quad \frac{\mathrm{d}^2 f_1}{\mathrm{d} x_1^2} = 0. \tag{24}$$

D'après la définition de f, supposons qu'on transporte 1 mole du liquide pur dans la solution idéale, où le rapport molaire est x_1, la variation d'énergie libre est

$$\Delta F_1 = RT \ln\left(\frac{f_1}{f_1^0}\right) = RT \ln x_1 \tag{25}$$

(*c*) Les gaz se mélangent en toute proportion; à basse pression un mélange gazeux est évidemment un mélange idéal. La fugacité cesse d'être égale à la pression dès que celle-ci devient notable, d'où des complications qui ont déjà été aperçues par van't Hoff [4]. Supposons un mélange $H_2 — N_2$ à pression élevée; comment définir la pression partielle des deux composants? On imagine d'habitude une paroi de platine semi-perméable à l'hydrogène et qui sépare le mélange d'un récipient d'hydrogène pur; à l'équilibre la pression partielle de H_2 est celle qui s'établit dans le gaz pur. Mais ce raisonnement est inexact puisque, à l'équilibre, ce sont les fugacités qui sont égales. D'où la nécessité d'une *définition* des pressions partielles. Lewis *pose* $p_1 = x_1 P$ et il admet finalement qu'un mélange gazeux est toujours idéal, ce qui n'est pas en contradiction avec les expériences, d'ailleurs peu nombreuses. Pour les faibles pressions, les difficultés ne sont pas toutes absentes. Voir à ce sujet une longue polémique de Fredenhagen et autres [5].

D. La solution diluée.

La notion de solution diluée a joué un rôle important dans le développement de la physicochimie; les lois des solutions diluées sont en réalité celles des solutions infiniment diluées. Ces différentes lois se tirent les unes des autres. Nous rappellerons pour mémoire les procédés élémentaires qui permettent, à partir de la loi de Raoult, de trouver les lois de la cryoscopie, de l'ébullioscopie, de la pression osmotique. Nous croyons intéressant de montrer comment toutes ces lois peuvent, à l'aide de la fugacité, se déduire d'une hypothèse très simple. Supposons que, comme plus haut, on porte x_2 en abscisse et f_2 en ordonnée; quand $x_2 \to 0$, *il suffit de supposer que* $\frac{\mathrm{d} f_2}{\mathrm{d} x_2}$ *reste fini* [7].

[7] Si le corps dissous est dissociable en solution (*voir* plus loin) $\frac{\mathrm{d} f_2}{\mathrm{d} x_2} \to 0$. Nous laisserons de côté ce cas.

Loi de Henry. — Quand $x \to 0$, $\frac{df}{dx} \to \frac{f}{x}$, d'où immédiatement $f_2 = kx_2$. La loi est vraie, même si le solvant est complexe. La solution diluée a, à ce point de vue, les propriétés d'une solution idéale. La constante k ne peut être calculée en général; c'est seulement si la solution est idéale dans toute l'étendue des concentrations que $k = f_2^0$.

Comme la solution est diluée, f coïncide avec p, d'où la forme habituelle de la loi de Henry : la pression de vapeur est proportionnelle à la concentration du corps dissous volatil. La loi s'applique d'ailleurs aux différentes formes d'évaluation de la concentration, avec des (k) différents.

Loi de distribution d'un corps dissous entre deux solvants (Nernst). — Si ce corps dissous est infiniment dilué dans les deux solvants, on a $f_2'' = k''x_2''$ et $f_2' = k'x_2'$, d'où $\frac{x_2'}{x_2''} = \frac{k''}{k'}$ puisque les (f) sont égaux.

Loi de Raoult. — Elle résulte de la formule de Duhem-Margules. Celle-ci s'écrit

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_2}.$$

En solution diluée du n° 2, le deuxième membre est égal à l'unité; le premier l'est donc aussi et cela donne de suite $f_1 = f_1^0 x_1$. La constante est la valeur de f_1 pour $x = 1$, c'est-à-dire pour le solvant pur.

Loi de la pression osmotique de van't Hoff. — La présence du corps dissous abaisse la pression de vapeur du solvant; on peut ramener cette pression à sa valeur initiale en augmentant la pression sur la solution, de P_0 à P, $P - P_0$ est la pression osmotique. On peut donc ajouter du corps dissous à condition d'augmenter P; l'équilibre subsiste, f_1 reste constant, on a donc

$$d \ln f_1 = 0 = \left(\frac{d \ln f_1}{dx_2}\right)_p dx_2 + \left(\frac{d \ln f_1}{dP}\right)_{x_1} dP.$$

D'où l'on tire, d'après la définition du volume molaire partiel $\frac{dP}{dx_2} = \frac{RT}{\bar{v}_1}$. En solution diluée du n° 2, $\bar{v}_1 = v_1$, on aura donc

$$\frac{d(P - P_0)}{dx_2} = \frac{(P - P_0)}{x_2} = \frac{RT}{\bar{v}_1}.$$

Pour les faibles valeurs de x_2, $P - P_0 = \frac{RTx_2}{v_1}$ ou sensiblement $P - P_0 = \frac{RT_{n_2}}{n_1 v_1}$. Enfin $n_1 v_1$ est à peu près le volume de la solution; on retrouve ainsi la formule de van't Hoff.

Loi de l'abaissement cryoscopique de van't Hoff. — De la glace étant en équilibre avec l'eau à 0°, on ajoute un corps dissous dans l'eau; on diminue la fugacité de celle-ci, donc de la glace fond, ce qui abaisse la température. On retrouve un nouvel équilibre car la fugacité de la glace diminue plus que celle de l'eau. On a en effet $\left(\frac{d \ln f}{dT}\right)_p = \frac{L}{RT^2}$, où L est la chaleur de vaporisation de la substance en présence de vapeur diluée, plus grande pour la glace que pour l'eau.

Si f_1 est la fugacité de l'eau, f_1 change à cause de T et aussi à cause du corps dissous. Soit f_1' la fugacité de la glace, elle change seulement à cause de T. Comme f_1 et f_1' restent égales, on peut écrire $df_1 = df_1'$, soit

$$\frac{d \ln f_1'}{dT} = \frac{d \ln f_1}{dT} dT + \frac{d \ln f_1}{dx_2} dx_2.$$

A l'aide des formules démontrées plus haut, on en tire la formule

$$\frac{dT}{dx_2} = -\frac{RT^2}{L_F} \quad [L_{F'} \text{ (chaleur de fusion)}.$$

Sans plus de difficulté on démontrerait que, dans une solution saturée de sel dans l'eau, la fugacité de celle-ci est abaissée par dissolution d'un troisième corps dans la même proportion que dans l'eau pure.

E. L'activité.

La notion est due également à Lewis (1907); elle se rattache à la très importante question de l'énergie de dilution. Quelle différence y a-t-il entre les énergies libres partielles molaires d'une substance dissoute à deux concentrations différentes? D'après ce que nous avons déjà dit, on a

$$\Delta F = \bar{F} - \bar{F}' = RT \ln\left(\frac{f}{f'}\right),$$

où les (f) sont les fugacités de la substance aux deux concentrations. Dans tout ce qui suivra, les fugacités n'interviendront jamais que par leur rapport; il sera alors commode de choisir un certain état de référence pour la substance étudiée. Dans cet état, la fugacité est appelée f_0; en transportant 1 mole de cet état à un autre où la fugacité est f, on fera intervenir le quotient $a = \frac{f}{f_0}$. C'est ce quotient qu'on appelle « activité » dans le nouvel état. La définition tient donc dans la formule $\Delta F = RT \ln a$.

Comme, à T donné, a est proportionnelle à f, les formules comme (13) et (15) s'appliquent de suite en remplaçant f par a.

Le choix de l'état de référence est jusqu'à un certain point arbitraire. Pour les solutions de non-électrolytes, surtout concentrées, il est avantageux de choisir comme état de référence *le liquide pur* [8].

[8] Cette convention n'est employée par Lewis que pour le solvant; pour le corps dissous il se sert de la convention que l'on retrouvera pour les électrolytes dissous : $\frac{a}{x} \to 1$ quand $x \to 0$.

Dans ces conditions, les relations de Raoult s'écrivent simplement $a_1 = x_1$ et $a_2 = x_2$. Pour les solutions idéales, l'activité des deux composants coïncide donc avec leur rapport molaire. Pour les solutions non idéales, a et x sont différents. Le rapport $\frac{a}{x}$ a reçu le nom de *coefficient d'activité*. Nous le noterons γ; on aura donc $\gamma = 1$ pour les solutions idéales; pour une solution quelconque, la valeur de γ indiquera la façon dont la solution s'écarte de l'idéalité. Nous retrouverons le coefficient d'activité au moment où nous étudierons les écarts à la loi de Raoult.

F. Retour sur les quantités partielles molaires.

Nous verrons plus tard que si deux composants liquides donnent un mélange idéal, la variation de volume et le dégagement de chaleur pendant le mélange sont nuls. Autrement dit, d'une part le volume molaire, d'autre part l'enthalpie molaire sont les mêmes à l'état dissous et pour le corps dissous pur. Il est alors important de chercher comment on peut obtenir, à partir des mesures faites sur les solutions, les quantités partielles que nous désignons par $\bar{v}$ et $\bar{H}$.

Obtention des volumes molaires partiels. — Nous raisonnerons sur une solution binaire. $\bar{v}$ se déduit des mesures de densité des mélanges par plusieurs méthodes indiquées par Lewis.

La méthode analytique brutale consiste à construire, en fonction de n_2, la courbe des volumes de solution contenant une certaine quantité de solvant (noté n° 1). L'inclinaison de la tangente donne $\bar{v}_2$.

Un procédé graphique très simple repose sur une propriété de la courbe du volume molaire en fonction de x_2. On appellera mole de solution la quantité $x_1M_1 + x_2M_2$, où les (M) sont les P. M. des composants.

En un point de la courbe (*fig.* 4) correspondant à une valeur de x_2, on trace la tangente; elle coupe les deux ordonnées extrêmes en C et C′. On a simplement $AC = \bar{v}_1$; $A'C' = \bar{v}_2$. La démonstration pour AC est la suivante. L'équation de la tangente est $y - v = (x - x_2)\cdot\frac{dv}{dx_2}\cdot$ En y faisant $x = 0$, on a $AC = y_0 = v - x_2\cdot\frac{dv}{dx_2}\cdot$ Supposons n_1 variable et n_2 constant, comme $v = \frac{V}{n_1 + n_2}$, où V est le volume total, on a de suite $\frac{dV}{(n_1 + n_2)} - \frac{V\,dn_1}{(n_1 + n_2)^2}$, d'autre part $dx_2 = \frac{-n_2\,dn_1}{(n_1 + n_2)^2}\cdot$ Enfin

$$y_0 = v - x_2\left(\frac{V}{n_2} - \frac{\bar{v}_1}{x_1}\right) = \bar{v}_1.$$

Au lieu du volume molaire, on peut porter directement en ordonnée le volume spécifique (de 1 g de mélange) et en abscisse le titre. La même méthode donne les volumes spécifiques partiels; on obtient les volumes molaires en multipliant par les P. M.

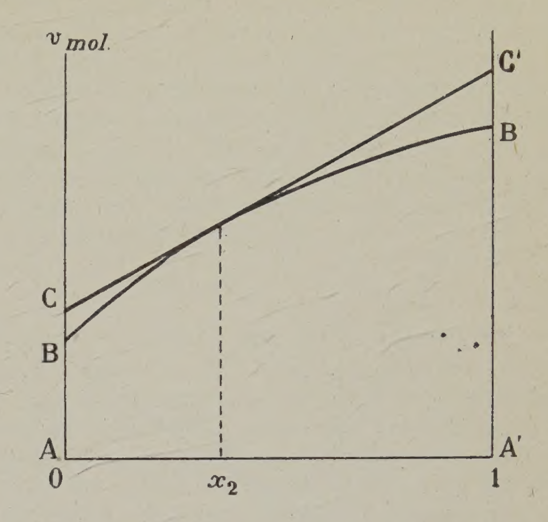


Fig. 4. — Obtention des volumes molaires partiels.

La méthode graphique semble élégante; sa précision n'est pas suffisante pour permettre de tirer des conclusions importantes de la variation de $\bar{v}_2$ avec x_2. Nous avons par exemple essayé cette méthode avec les nombres de Hubbard [6] concernant les mélanges d'iodure d'éthyle et d'acétate d'éthyle à 50°. A partir du titre et du volume spécifique mesuré, en adoptant 156 et 88 comme P. M. pour les deux substances, nous avons calculé les valeurs du volume molaire données par la colonne 5 du Tableau III. La courbe de V en fonction de x_2 est très voisine d'une droite et le tracé de la tangente manque de précision. Il semble préférable de calculer les coefficients d'une formule parabolique reliant le volume spécifique au titre et de la forme $v = 1{,}15866 + at + bt^2$. Les moyennes des valeurs de a et b sont : $a = -0{,}5925$; $b = -0{,}030$. On peut alors employer la méthode précédente en calculant l'équation de la tangente; on y fera $t = 0$ et $t = 1$ pour avoir les deux volumes spécifiques partiels. On obtient ainsi, pour l'acétate $v_0^{\mathrm{AcEt}} - bt^2$ et pour l'iodure $v_0^{\mathrm{IEt}} + b\,(2\,t - t^2 - 1)$, soit pour les v

$$\bar{v}_1 - \bar{v}_1^0 = 4{,}68\,(1 + t^2 - 2\,t), \qquad \bar{v}_2 - v_2^0 = 2{,}64\,t^2.$$

Comme on pouvait s'y attendre, la variation des $\bar{v}$ dépend de b, c'est-à-dire de la courbure de la parabole. Les valeurs de $\bar{v}_1$ et $\bar{v}_2$ ont été calculées par ces formules. Le Tableau III indique leurs différences avec le volume molaire du corps pur. Enfin la dernière colonne donne le volume molaire apparent que nous définirons plus loin et dont on parle souvent dans la littérature des solutions.

On voit que $\bar{v}_1$ et $\bar{v}_2$ ne coïncident pas avec les valeurs pour les liquides purs et qu'ils suivent une

marche systématique. Les $\bar{v}$ sont toutefois positifs et peu éloignés des valeurs pour les liquides purs; c'est le cas général pour les liquides organiques donnant des mélanges à peu près idéaux. La figure 5 donne les variations de $\bar{v}_1 - \bar{v}_1^0$ et $\bar{v}_2 - \bar{v}_2^0$ pour les mélanges ci-dessus. Les courbes peuvent être moins

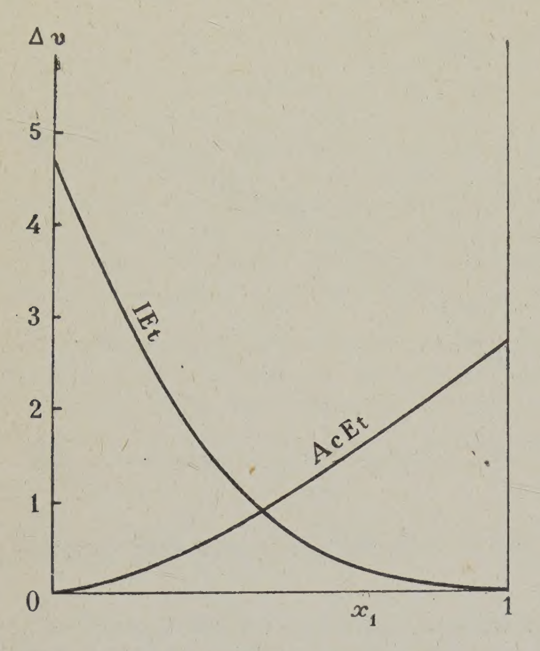


Fig. 5. — Variations du volume molaire partiel dans le mélange iodure d'éthyle-acétate d'éthyle.

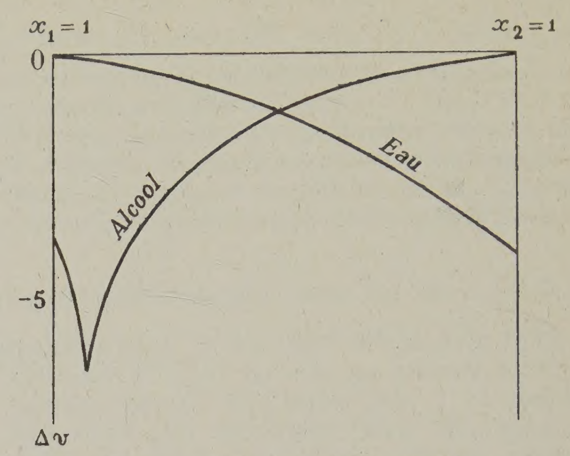


Fig. 6. — Volumes molaires partiels dans le mélange eau-alcool.

régulières pour d'autres mélanges; la figure 6 donne par exemple les mêmes quantités pour les mélanges eau-alcool. Le signe des Δv est changé et l'on trouve une singularité dans le volume partiel de l'alcool pour les mélanges très aqueux.

Tableau III.

t (en IEt).	v (cm³/g).	x_1.	x_2.	V_{mol}.	$\bar{v}_1 - \bar{v}_1^0$.	$\bar{v}_2 - v_2^0$.	φ_2.
0,0	1,15866	0,0	1,0	101,96	4,68	0,0	101,96
0,19082	1,04358	0,117	0,883	100,02	3,07	0,095	102,29
0,35007	0,94654	0,233	0,767	98,07	1,98	0,323	102,62
0,49517	0,85737	0,356	0,644	95,90	1,19	0,647	103,10
0,59741	0,79377	0,456	0,544	94,10	0,753	0,940	103,52
0,68529	0,73880	0,551	0,449	92,29	0,468	1,24	103,78
0,74566	0,70040	0,623	0,377	90,87	0,300	1,47	103,94
0,82792	0,64814	0,731	0,269	88,78	0,136	1,81	104,47
0,89093	0,60749	0,814	0,186	87,41	0,056	2,10	104,7
0,94970	0,56927	0,905	0,095	85,5	0,008	2,38	105,0
1,0	0,53622	1,0	0,0	83,65	0,0	2,64	105,4 (extrap.)

Les singularités les plus notables se trouvent dans les solutions aqueuses de sels. Par exemple, si l'on ajoute SO_4Mg à de l'eau (à 20°), le volume diminue jusqu'à la molarité 0,05 environ, puis il augmente. Il en résulte que le volume molaire partiel du sulfate est négatif en solution étendue.

Volume molaire apparent. — C'est la quantité dont nous avons fait mention plus haut. Étant donné un solvant (n° 1) et un corps dissous (n° 2), le mélange de n_1 moles du n° 1 et n_2 moles du n° 2 a un volume V. Les deux corps purs ont des volumes molaires v_1 et v_2; on appelle volume molaire apparent du corps dissous la quantité $\varphi_2 = \frac{V - n_1 v_1}{n_2}$. Cette quantité figure dans le tableau précédent pour l'acétate d'éthyle; elle suit une marche régulière. Le fait qu'elle s'éloigne peu de la valeur v_2 montre que l'acétate est à peu près dans le mélange comme à l'état liquide pur.

On peut mettre φ_2 en relation avec $\bar{v}_2$. On différentie la relation de définition par rapport à n_2, n_1 étant constant. Il vient de suite $\frac{d \ln \varphi_2}{dn_2} = v_2 - \varphi_2$, ou $n_2 \frac{d\varphi_2}{dn_2}$. Cette relation fournit un autre

moyen de calcul de v_2; on détermine l'inclinaison de la tangente à la courbe de φ_2 en fonction de log n_2. φ_2 coïncide avec $\bar{v}_2$ en solution étendue (9). Les deux quantités devraient être constantes pour une solution idéale; seules les quantités $\bar{v}$ ont une application en thermodynamique. Nous avons déjà vu plus haut une formule où elles interviennent.

Chaleurs de dissolution. Obtention des enthalpies partielles. — Pour les solutions concentrées, il est essentiel de distinguer entre les chaleurs « différentielle » et « totale » de dissolution. Comme la formation des dissolutions et mélanges a lieu généralement à pression constante, on peut se contenter d'étudier les variations d'enthalpie; si p est constant, on a en effet $JQ = \Delta H$.

La formation de la solution de composition (n_1, n_2) correspond à une variation totale d'enthalpie ΔH. Il est évident qu'on peut écrire par exemple $\Delta H = f\left(\frac{n_1}{n_2}\right).n_2$; le quotient $\frac{\Delta H}{n_2}$ est la chaleur *intégrale* de dissolution. ΔH est *positif* quand il y a eu *absorption* de chaleur. La chaleur intégrale est donc la chaleur absorbée par mole de corps dissous pour la formation de la solution de composition (n_1, n_2) : $W_s^i = \frac{\Delta H}{n_2}$.

La chaleur *différentielle* est au contraire apparentée à l'enthalpie partielle. On suppose qu'on parte d'une grande quantité de solution de composition (n_1, n_2), on ajoute une faible quantité de n° 2 dn_2; la chaleur différentielle est la variation d'enthalpie par mole de n° 2, soit $W_s^d = \left(\frac{\mathrm{d}\,\Delta H}{\mathrm{d}n_2}\right)_{n_1}$; c'est donc $\bar{H}_2$. En considérant le solvant au lieu du corps dissous, on a la chaleur différentielle de *dilution*, $W_d^d = \bar{H}_1$.

Les trois quantités ne sont pas indépendantes. Le produit $n_2.W_s^i = \Delta H = n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2$, d'après la définition des quantités partielles.

On trouve dans la littérature également les expressions : *a*. Chaleur de dissolution « primaire »; c'est $\bar{H}_2$ pour une addition de corps dissous au solvant pur; *b*. Chaleur de dissolution « dernière »; c'est $\bar{H}_2$ en solution saturée; *c*. Chaleur de dissolution « totale »; c'est la chaleur intégrale pour la formation de la solution saturée.

Il n'est pas possible de donner la valeur absolue de $\bar{H}$ pour une substance donnée en solution; il est d'ailleurs plus utile de pouvoir dire si l'enthalpie est supérieure ou inférieure à celle que possède le corps dans un état donné. Il sera donc essentiel de choisir, pour l'évaluation des enthalpies, des *états de référence*.

Lewis et Randall (Thermodynamics) adoptent deux conventions différentes pour le solvant et le corps dissous (10). Pour le solvant, on prend comme état de référence le liquide pur; on appelle H_1^0 son enthalpie molaire; elle coïncide avec la valeur $\bar{H}_1^0$ de l'enthalpie molaire partielle du solvant dans une solution étendue. Pour le corps dissous, on prend l'état en solution infiniment diluée. On retrouve cette convention pour les solutions électrolytiques où elle est assez généralement adoptée. A la dilution infinie, l'enthalpie partielle du corps dissous sera notée $\bar{H}_2^0$. Ayant choisi ainsi des états de référence, on n'aura à considérer que des enthalpies relatives, à savoir pour le solvant et le soluté.

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0, \qquad \bar{L}_2 = \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0.$$

D'après les conventions faites, en solution infiniment diluée, les $(\bar{L})$ sont nuls. Ces conventions ont l'air un peu compliquées; mais elles sont indispensables pour éviter les erreurs qui ont été nombreuses sur le sujet. D'autre part, on ne peut pas prendre les enthalpies égales à zéro dans les états de référence; on pourrait le faire à une température donnée; mais, d'après l'équation de définition de la chaleur spécifique $C_p = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)_p$, on ne peut évidemment le faire à une autre température.

Les $(\bar{L})$ peuvent s'obtenir directement par des mesures calorimétriques. Par exemple, à une grande quantité de solution, nous ajoutons dn_1 moles de solvant et nous mesurons la chaleur absorbée, soit dH (en unités d'enthalpie), on a de suite $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}n_1} = \bar{L}_1$. Même procédé pour le corps dissous si celui-ci est liquide.

Dans le cas où le corps dissous est solide, il faut imaginer qu'on le fond d'abord à la température de l'expérience, par l'intermédiaire de la vapeur par exemple, ce qui exige l'absorption d'une chaleur L_{2s}. Le liquide de fusion est ensuite mélangé, d'où la variation $\bar{H}_2$ par mole. On peut écrire $H_2^0 = H_{2s} + L_{2s}$. Ce qui donne $\bar{L}_2 = \bar{H}_2 - H_{2s} - L_{2s}$. Cette fois, en déterminant dH pour l'addition de dn_2 moles de corps dissous, on a $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}n_2} = \bar{H}_2 - H_{2s} = \bar{L}_2 + L_{2s}$; l'opération donne $\bar{L}_2$ à une constante près. C'est pour éviter cette complication que Lewis et Randall emploient leur convention spéciale pour le corps dissous. La mesure de la chaleur de dissolution « primaire » donne immédiatement d'après leur convention

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}n_2} = L_{2s},$$

puisque $\bar{L}_2 = 0$. On trouve ainsi $L_{2s} = 1019$ cal pour ClNa dans l'eau à 25° C.

(9) A propos de l'hydratation des ions en solution (*J. de Physique*, 1941, p. 1) j'ai donné une application des φ_1.

(10) Pour un corps dissous liquide, on pourra prendre de temps en temps le liquide pur. Pour un corps dissous solide, il n'est pas commode de prendre le solide pur. D'où le choix de Lewis et Randall.

Calcul d'une quantité partielle quand l'autre seule est connue. — Très souvent, on n'a pas déterminé assez de données pour pouvoir calculer directement pour la même solution $\overline{L}_1$ et $\overline{L}_2$. Il suffit que l'on connaisse les valeurs de l'un d'eux pour obtenir facilement celles de l'autre. La relation de Gibbs s'applique en effet; elle s'écrit ici

$$n_1\, d\overline{L}_1 + n_2\, d\overline{L}_2 = 0.$$

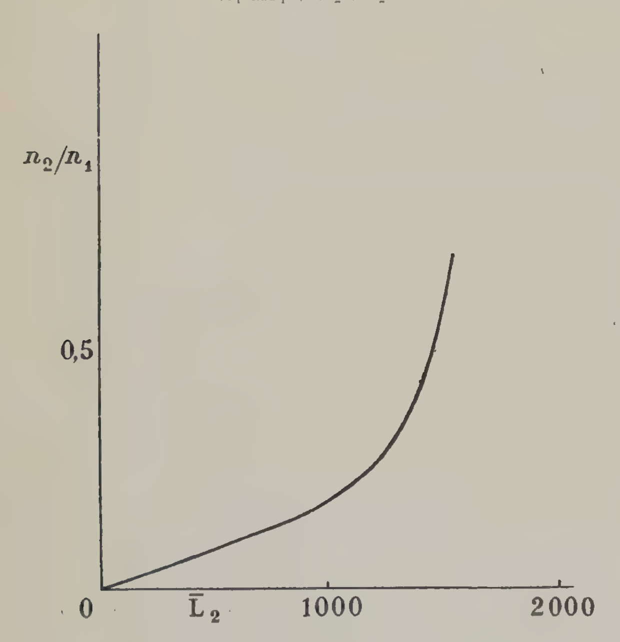


Fig. 7. — $\overline{L}_2$ pour les amalgames de thallium.

Tableau IV.

x_2.	+ $\overline{L}_2$ (expér.).	— $\overline{L}_1$ (calculé).
0,00	0	0,0
0,0250	212	3,1
0,0500	413	10,2
0,0863	671	28,1
0,1000	750	37,2
0,1070	800	41,8
0,1500	1013	75,8
0,3000	1415	176
0,4000	1520	232
1,000 (extrap.)	1640	

Le cas le plus simple est celui où $\overline{L}_2$ est connu. C'est le cas des nombreux amalgames étudiés par Richards et Daniels. La relation donne $d\overline{L}_1 = \frac{n_2}{n_1} . d\overline{L}$. On porte alors en ordonnée n_2/n_1 (ou x_2/x_1) et en abcisse $\overline{L}_2$. Le calcul de $\overline{L}_1$ est ramené à une intégration graphique. La figure 7 et les nombres du Tableau IV se rapportent aux amalgames de thallium à 30° C; Tl est noté n° 2. Il est à remarquer que l'intégration doit être effectuée entre les limites O et $\overline{L}_2$; il n'y a donc aucune ambiguïté sur la surface. Les résultats sont donnés en calories.

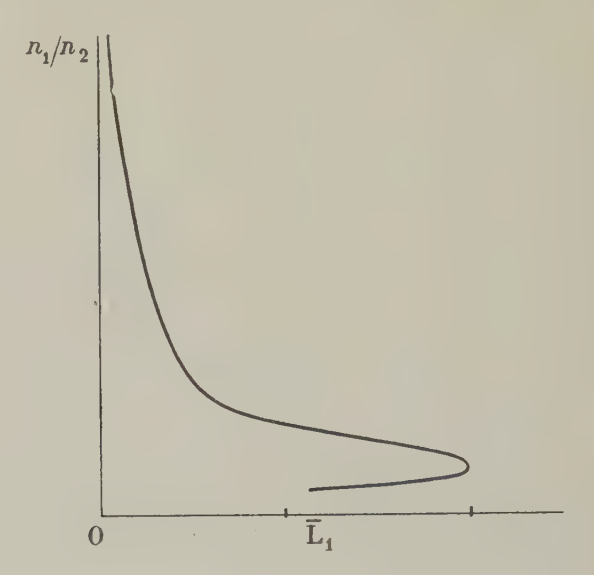


Fig. 8. — $\overline{L}_1$ pour Cl Na dans l'eau.

Tableau V.

m (molarité).	$\frac{n_1}{n_2}$.	+ $\overline{L}_1$ (expér.).	— $\overline{L}_2$ (calc.).
0	∞	0	0
0,278	200	0,2	46
0,370	150	0,3	73
0,555	100	0,9	142
1,110	50	4,0	363
2,78	20	15,9	709
3,47	16	20,0	783
4,63	12	21,4	802
5,55	10	15,6	741
6,12 (saturé)	9,04	11,5	702 $L_{2s} = -1019$

Supposons au contraire $\overline{L}_1$ connu en fonction de la concentration, on a $d\overline{L}_2 = \frac{n_1}{n_2} . d\overline{L}_1$. Dans ce cas, on tracera la courbe de $\frac{n_1}{n_2}$ en fonction de $\overline{L}_1$. L'intégrale sera prise de la dilution infinie à une valeur finie de n_2; elle donnera directement $\overline{L}_2$ pour la valeur de n_2. La figure 8 et le Tableau V se rapportent aux solutions de ClNa dans l'eau à 25°C. On remarquera la forme particulière de la courbe. Une certaine incertitude résulte dans ce cas du fait que l'aire doit aller jusqu'à $\frac{n_1}{n_2} \to \infty$.

Bien qu'il s'agisse ici de solutions électrolytiques,

nous avons tenu à donner quand même cet exemple, pour bien montrer que les méthodes de Lewis, essentiellement thermodynamiques, ne s'occupent absolument pas de la constitution des solutions. Le procédé employé à propos des (L) vaut naturellement pour tout couple de quantités partielles.

Usages des quantités partielles. — Les valeurs de $\overline{L}_1$ et $\overline{L}_2$ (ou $\overline{H}_1$ et $\overline{H}_2$) permettent de répondre à diverses questions :

a. Calcul de la chaleur intégrale de dissolution. — Soit la solution aqueuse de ClNa à molarité $m=1$; le rapport $\frac{n_1}{n_2}$ est 55,5; une interpolation dans le tableau donne $L_1=+3{,}5$, $L_2=-330$. Pour former la solution avec 1000 g d'eau, il faut prendre 1 mole de ClNa et absorber

$$1019+55{,}5.3{,}5-330.1=883{,}5 \text{ cal.}$$

On a déjà dit que la chaleur de dissolution primaire était 1019 cal. Si au contraire on dissout 1 mole dans une très grande quantité de solution $m=1$, on absorbera $-330+1019=689$ cal. Ces quelques chiffres montrent les grandes variations de la chaleur de dissolution avec la concentration.

b. Calcul des chaleurs de dilution. — On peut diluer d'une concentration à une autre ou d'une solution donnée à la solution infiniment étendue. La quantité $\overline{L}=n_1\overline{L}_1+n_2\overline{L}_2$ représente effectivement la chaleur *dégagée* quand on étend indéfiniment une solution donnée avec le solvant. Soit par exemple la solution saturée de ClNa; elle contient 55,5 moles d'eau et 6,12 de ClNa; $\frac{n_1}{n_2}=\frac{55{,}5}{6{,}12}\cdot$ On a donc

$$\overline{L}=-702+\frac{11{,}5.55{,}5}{6{,}12}=-598 \text{ cal.}$$

La dilution indéfinie dégage donc 598 cal. Ces quelques indications n'épuisent naturellement pas le sujet.

G. Solutions régulières.

Le concept est dû à Hildebrand [7]; il généralise la notion de solution idéale et repose sur les remarques suivantes. Quand on étudie la solubilité d'un solide donné dans une série de liquides, on trouve que certaines des courbes de solubilité, quoique non idéales (*voir* plus tard ce terme) ont cependant entre elles des ressemblances qui les rangent dans une même famille. Il s'agit assez nettement de mélanges de corps non polaires, où l'on ne trouve aucune tendance nette à l'association d'un des composants ou à la combinaison des deux. Hildebrand pense que, dans ces solutions, l'agitation thermique peut être suffisante pour empêcher cette tendance et pour assurer dans la solution une distribution moléculaire parfaitement désordonnée, comme dans les solutions idéales. Naturellement ce désordre parfait ne subsistera pas aux basses températures, l'agitation thermique devenant insuffisante.

Dans le domaine où ce désordre parfait existera, à cause de la relation entre l'entropie et la probabilité [11], *l'entropie de mélange d'une solution régulière sera la même que celle d'une solution idéale de même rapport molaire.*

Nous mettrons l'indice r pour une solution régulière, l'indice i pour une solution idéale. La condition soulignée est alors

$$\Delta\overline{S}_1^r=\Delta\overline{S}_1^i, \qquad (26)$$

où $\overline{S}_1$ est l'entropie partielle molaire du n° 1 dans la solution. D'après l'équation (12), on aura alors

$$\left[\frac{\mathrm{d}(\overline{F}_1^r-\overline{F}_1^i)}{\mathrm{d}T}\right]_{x,p}=-(\overline{S}_1^r-\overline{S}_1^i)=0. \qquad (27)$$

Relation dont l'intégration donne

$$\overline{F}_1^r-\overline{F}_1^i=\varphi(x_1), \qquad (28)$$

ce qui veut dire que la différence des deux énergies libres partielles est fonction de la composition seule. Nous verrons d'ailleurs plus tard, la forme de cette fonction.

Comme $F=H-TS$, on peut écrire aussi

$$\overline{F}_1^r-\overline{F}_1^i=\overline{H}_1^r-\overline{H}_1^i=\varphi(x_1).$$

D'après la définition de l'activité, quand on ajoute 1 mole du n° 1 à une très grande quantité d'une solution idéale, la variation d'énergie libre est

$$\overline{F}_1^i-\overline{F}_1^0=RT\ln\left(\frac{f_1}{f_1^0}\right)=RT\ln x_1,$$

et l'on a aussi

$$\left[\frac{\mathrm{d}(\overline{F}_1^i-\overline{F}_1^0)}{\mathrm{d}T}\right]_{x,p}=-(\overline{S}_1^i-\overline{S}_1^0)=R\ln x_1. \qquad (29)$$

En retranchant (27) de (29), on a finalement

$$\overline{S}_1^r-\overline{S}_1^0=-R\ln x_1. \qquad (30)$$

On obtient ainsi la variation d'entropie dans l'addition de 1 mole du n° 1 à une grande quantité d'une solution régulière. Nous verrons l'usage que Hildebrand a fait de la formule (30) pour le calcul du coefficient d'activité. Nous pensons aussi pouvoir montrer comment Guggenheim a restreint la définition des solutions régulières pour avoir la possibilité de leur appliquer la mécanique statistique. Lui aussi est en situation de calculer alors le coefficient d'activité.

[11] L'entropie est porportionnelle au logarithme de la probabilité.

Manuscrit reçu le 1er février 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. DUCLAUX, *Traité de Chimie physique appliquée à la biologie*. Hermann, Paris.
[2] Eugène DARMOIS, *L'état liquide de la Matière*, Albin Michel, éditeur.
[3] DUHEM, *C. R. Acad. Sc.*, 1886, **102**, p. 1449.
[4] *Z. phys. Chem.*, 1890, **5**, p. 174.
[5] *Z. phys. Chem.*, 1938, **40** B, p. 51.
[6] *Z. phys. Chem.*, 1910, **74**, p. 207.
[7] J. HILDEBRAND et S. E. WOOD, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 817.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES OSCILLATIONS ENTRETENUES DANS UN SYSTÈME DE DEUX CIRCUITS COUPLÉS. I.

Par J. MERCIER et P. LOUDETTE.
Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — Le système étudié se compose d'un oscillateur à ondes entretenues couplé à un circuit secondaire mort. La théorie qui est faite du phénomène permet d'étudier successivement tant au point de vue calcul qu'au point de vue graphique : la pulsation des oscillations entretenues, les coefficients d'amortissement des circuits et les intensités des oscillations dans chacun des deux circuits.

Suivant la valeur des amortissements et celle du couplage, trois cas principaux sont à envisager : dans l'un d'eux les phénomènes restent continus quels que soient les réglages, par exemple la courbe d'intensité secondaire présente seulement un maximum lorsqu'on fait varier la capacité du circuit secondaire. Dans un second cas, on obtient des phénomènes de discontinuité. Enfin, on peut obtenir de véritables zones de silence. Les expériences ont été faites avec un oscillateur à lampe triode couplé à un circuit mort et les résultats ont été en parfaite concordance avec ceux de la théorie.

Il n'est cependant pas possible d'établir au début d'une expérience, un régime de la zone d'instabilité. De tels régimes ne peuvent être obtenus que par continuité à partir d'un régime stable. Il y a alors une véritable inertie des régimes établis.

On a tenté ensuite d'étendre cette étude, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental, au cas d'un secondaire ouvert à périodes propres multiples. Les résultats obtenus sont en tous points analogues aux précédents. En passant successivement par les différents partiels du circuit ouvert, il est possible d'obtenir les différents cas signalés de disparition des oscillations, de discontinuité ou d'évolution continue.

Enfin, dans une dernière partie, on a pu montrer que dans les systèmes constitués par des oscillateurs mécaniques couplés à périodes propres multiples tels que les tuyaux sonores, les phénomènes qui se produisent sont encore identiques à ceux que l'on obtient avec les oscillateurs électriques.

Introduction. — Nous supposerons que chaque circuit est réduit à ses caractéristiques essentielles, c'est-à-dire qu'il est complètement défini par trois coefficients, R, L et C, de résistance, de self induction et de capacité. Nous supposerons en outre, que le couplage est électromagnétique.

En désignant les courants par i_1 et i_2, les équations relatives à chacun des circuits s'écrivent

$$\left.\begin{aligned} L_1\frac{di_1}{dt} + R_1 i_1 + \frac{1}{C_1}\int i_1\,dt + M\frac{di_2}{dt} = 0,\\ L_2\frac{di_2}{dt} + R_2 i_2 + \frac{1}{C_2}\int i_2\,dt + M\frac{di_1}{dt} = 0.\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Introduisons les coefficients d'amortissement et les pulsations propres m

$$\gamma_1 = \frac{R_1}{2L_1}, \quad \gamma_2 = \frac{R_2}{2L_1} \quad \text{et} \quad m_1 = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}}, \quad m_2 = \frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}}.$$

Les équations (1) deviennent

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 i_1}{dt^2} + 2\gamma_1\frac{di_1}{dt} + m_1^2 + \frac{M}{L_1}\frac{d^2 i_2}{dt^2} = 0,\\ \frac{d^2 i_2}{dt^2} + 2\gamma_2\frac{di_2}{dt} + m_2^2 + \frac{M}{L_2}\frac{d^2 i_1}{dt^2} = 0.\end{aligned}\right\} \quad (1')$$

On a un système de deux équations différentielles linéaires à coefficients constants et du deuxième ordre.

Les oscillations étant entretenues on a des solutions de la forme

$$i_1 = I_1 e^{i\omega t}, \qquad i_2 = I_2 e^{i(\omega t - \varphi)}.$$

Il vient alors, par substitution dans le système des équations (1'),

$$\left.\begin{aligned} L_1 I_1(-\omega^2 + 2\gamma_1 i\omega + m_1^2) - M, \quad I_2\omega^2 e^{-i\varphi} = 0,\\ L_2 I_2(-\omega^2 + 2\gamma_2 i\omega + m_2^2) - M, \quad I_1\omega^2 e^{+i\varphi} = 0.\end{aligned}\right\} \quad (1'')$$

En séparant les parties réelles des parties imaginaires, nous obtenons quatre équations

$$\begin{aligned} L_1 I_1(m_1^2 - \omega^2) &= MI_2\omega^2\cos\varphi,\\ L_1 I_1\, 2\gamma_1\omega &= -MI_2\omega^2\sin\varphi;\\ L_2 I_2(m_2^2 - \omega^2) &= MI_1\omega^2\cos\varphi,\\ L_2 I_2\, 2\gamma_2\omega &= MI_1\omega^2\sin\varphi.\end{aligned}$$

Combinons d'abord ces relations de façon à éliminer les courants.

$$\begin{aligned} L_1 L_2(m_1^2 - \omega^2)(m_2^2 - \omega^2) &= M^2\omega^4\cos^2\varphi,\\ L_1 L_2\, 4\gamma_1\gamma_2\omega^2 &= -M^2\omega^4\sin^2\varphi,\end{aligned}$$

puis retranchons les deux relations obtenues. Nous obtenons une équation dans laquelle ne figure pas l'angle φ

$$(m_1^2 - \omega^2)(m_2^2 - \omega^2) - 4\gamma_1\gamma_2\omega^2 = \frac{M^2}{L_1 L_2}\omega^4 = x^2\omega^4 \quad (2)$$

en désignant par x le coefficient de couplage et dont la valeur est toujours inférieure à 1.

On en obtient d'ailleurs une autre en égalant les deux valeurs de tang φ

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{-2\gamma_1\omega}{m_1^2 - \omega^2} = \frac{2\gamma_2\omega}{m_2^2 - \omega^2},$$

soit

$$\gamma_1(m_2^2 - \omega^2) + \gamma_2(m_1^2 - \omega^2) = 0. \quad (3)$$

Cette dernière condition exprime simplement que le coefficient d'amortissement des oscillations en ω est nul, ce qui est d'ailleurs conforme aux expressions adoptées pour i_1 et i_2.

Au contraire, en éliminant φ immédiatement, et en conservant les courants, nous obtiendrons deux relations entre I_1 et I_2

$$\frac{L_2 I_2^2 (m_2^2 - \omega^2)}{L_1 I_1^2 (m_1^2 - \omega^2)} = 1,$$

$$\frac{L_2 I_2^2 \gamma_2}{L_1 I_1^2 \gamma_1} = -1,$$

ou encore

$$\frac{L_2 I_2^2}{L_1 I_1^2} = \frac{m_1^2 - \omega^2}{m_2^2 - \omega^2} = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (4)$$

Et l'on retrouve ainsi la relation (3).

Les expressions (4) montrent que γ_1 et γ_2 sont de signes contraires, à moins qu'ils ne soient nuls tous deux. D'autre part, $(m_2^2 - \omega^2)$ et $(m_1^2 - \omega^2)$ doivent être de même signe, ce qui signifie que la *pulsation entretenue est extérieure aux pulsations propres.*

Si les coefficients γ_1 et γ_2 ne sont pas nuls tous deux, l'un est nécessairement négatif. Au point de vue physique, cela signifie qu'il a fallu introduire *au moins* dans l'un des circuits une résistance négative, par exemple au moyen d'une lampe à trois électrodes.

I. — Cas particulier d'un circuit secondaire mort couplé à un oscillateur.

A. Etude théorique. — Nous n'examinerons ici que le cas particulier d'un système obtenu en couplant un circuit ordinaire au circuit oscillant d'un oscillateur à ondes entretenues.

L'amortissement secondaire γ_2 étant alors positif et invariable, il s'ensuit obligatoirement que γ_1 est négatif.

1. **Étude des pulsations.** — On considère γ_1 comme une inconnue que l'on peut éliminer entre les équations (2) et (3). On obtient alors l'équation aux pulsations bien connue

$$[(\omega^2 - m_2^2)^2 + 4\gamma_2^2\omega^2](\omega^2 - m_1^2) - x^2\omega^4(\omega^2 - m_2^2) = 0. \quad (5)$$

L'étude de cette équation a été faite déjà maintes fois (1). Cependant nous la réexposerons en introduisant une variable auxiliaire qui nous facilitera par la suite l'étude des amortissements et des intensités.

Nous poserons

$$F = A^2 = \frac{\omega^2 - m_1^2}{\omega^2 - m_2^2}. \quad (6)$$

Ce rapport, comme nous le savons, est essentiellement positif et sa signification géométrique est la suivante :

Soit X un point de la courbe aux pulsations et correspondant au point N de l'axe des abscisses (*fig.* 1).

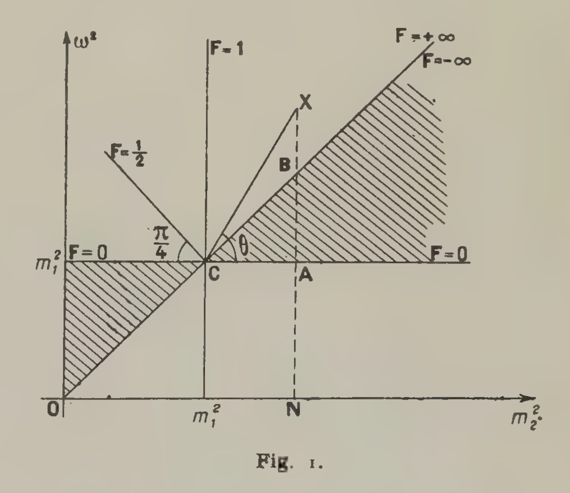


Fig. 1.

Soient d'autre part A et B les intersections de la verticale NX avec les droites $\omega^2 = m_1^2$ et $\omega^2 = m_2^2$.

On a immédiatement

$$F = A^2 = \frac{\mathrm{AX}}{\mathrm{BX}} = \frac{\omega^2 - m_1^2}{\omega^2 - m_2^2}.$$

Désignons alors par C le point de coordonnées $\omega^2 = m_1^2 = m_2^2$. F est une fonction de l'angle $\theta = \mathrm{ACX}$ et à chaque valeur de F correspond une droite CX passant par C. La figure donne les variations de F lorsque la droite CX tourne autour de C.

Étudier ω^2 en fonction de F revient donc à chercher les points d'intersection de la courbe aux pulsations par une droite passant par C. Mais le point C étant sur la courbe ($\omega^2 = m_1^2 = m_2^2$), on ramène ainsi la question à un problème de second degré.

On voit tout de suite qu'il y a un angle interdit correspondant aux valeurs négatives de F.

(1) *Voir* en particulier Chap. XIV dans *Les Circuits oscillants*, par J. Mercier (Librairie Delagrave).

L'équation (5) peut s'écrire

$$\frac{(\omega^2-m_1^2)^2}{A^2}+4\gamma_2^2\omega^2A^2=x^2\omega^4,$$

$$\omega^4(1-A^2x^2)-2\omega^2(m_1^2-2\gamma_2^2A^4)+m_1^4=0.$$

Et en posant

$$\frac{\omega^2}{m_1^2}=W, \tag{7}$$

$$W^2(1-A^2x^2)-2W\left(1-2\frac{\gamma_2^2}{m_1^2}A^4\right)+1=0. \tag{8}$$

Dans cette équation, W est fonction de A^2 et de x^2, mais si l'on s'en tient au couplage fixe, la seule variable est A^2.

Il y a des racines en W si l'on a

$$\left(1-\frac{2\gamma_2^2}{m_1^2}A^4\right)^2 \geqq 1-A^2x^2 \tag{9}$$

ou

$$\frac{4\gamma_2^4}{m_1^4}A^6-\frac{4\gamma_2^2}{m_1^2}A^2+x^2\geqq 0,$$

ou encore

$$A^6-\frac{m_1^2}{\gamma_2^2}A^2+\frac{m_1^4x^2}{4\gamma_2^4}\geqq 0.$$

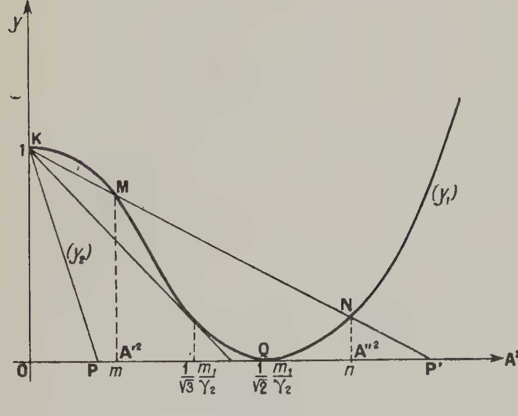


Fig. 2.

Traçons, en fonction de A^2, les deux courbes (*fig.* 2)

$$y_1=\left(1-\frac{2\gamma_2^2}{m_1^2}A^4\right)^2$$

et

$$y_2=1-A^2x^2.$$

Les deux courbes ont un point commun $K: A^2=0$, $y=1$.

La courbe y_1 est tangente à l'axe des abscisses en un point Q d'abscisse

$$A^2=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{m_1}{\gamma_2},$$

la courbe y_2 coupe le même axe au point P d'abscisse

$$A^2=\frac{1}{x^2}.$$

Deux cas sont à distinguer suivant que la droite y_2 coupe ou ne coupe pas la courbe y_1 en dehors du point K. Le cas limite correspond à l'égalité

$$A^6-\frac{m_1^2}{\gamma_2^2}A^2+\frac{m_1^4x^2}{4\gamma_2^4}=0. \tag{11}$$

Mais la droite est alors tangente à la courbe et l'équation en A^2 présente une racine double. L'on a, en prenant la dérivée et en l'annulant,

$$3A^4=\frac{m_1^2}{\gamma_2^2},\qquad A^4=\frac{1}{3}\frac{m_1^2}{\gamma_2^2},\qquad A^2=\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{m_1}{\gamma_2}. \tag{12}$$

Si l'on est près de la résonance, on a alors sensiblement

$$A^2=\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{m_2}{\gamma_2}=\frac{2\pi}{\sqrt{3}\,\delta}\neq\frac{3,5}{\delta}\gg 1,$$

δ étant le décrément logarithmique du secondaire.

La valeur de x^2 correspondante est

$$x^2=\frac{4\gamma_2^2}{m_1^2}A^2-\frac{4\gamma_2^4}{m_1^4}\frac{1}{3}\frac{m_1^2}{\gamma_2^2}A^2=\frac{8}{3}\frac{\gamma_2^2}{m_1^2}A^2,$$

$$x^2=\frac{8}{3\sqrt{3}}\frac{\gamma_2}{m_1},\qquad x^4=\frac{64}{27}\frac{\gamma_2^2}{m_1^2}. \tag{12'}$$

Si les deux courbes ne se coupent pas (droite KP), l'inégalité (9) montre que l'on a

$$x^2>\frac{8}{3\sqrt{3}}\frac{\gamma_2}{m_1}.$$

Les deux courbes se coupent au contraire en deux points (droite KP′) si l'on a

$$x^2<8\,\frac{8}{3\sqrt{3}}\frac{\gamma_2}{m_1}.$$

Les valeurs infinies de W (directions asymptotiques de la courbe aux pulsations) sont données, d'une part, par la relation

$$1-A^2x^2=0,$$

lorsque A^2 conserve une valeur finie, et d'autre part, par l'égalité

$$-W^2A^2x^2+4W\frac{\gamma_2^2}{m_1^2}A^4=0,$$

lorsque A^2 devient lui-même infini, ce qui donne les deux directions asymptotiques

$A^2=0$ et $W=\dfrac{4\gamma_2^2}{x^2m_1^2}A^2$.

$A^2=0$ correspond à $\omega^2=m_1^2$ [voir égalité (6)],

$A^2=\infty$ » $\omega^2=m_2^2$.

Il y aura donc trois asymptotiques.

Par ailleurs, une valeur particulièrement intéressante à considérer pour X est la valeur 1. En effet, la droite CX (*fig.* 1) qui répond à la valeur correspondante de A^2 est alors tangente à la courbe aux pulsations au point C, puisque initialement C est déjà sur la courbe et correspond à W = 1.

La valeur de A^2 est alors donnée par l'équation (8) dans laquelle on a fait $W = 1$

$$4\frac{\gamma_2^2 A^4}{m_1^2} - A^2 x^2 = 0.$$

En ne tenant pas compte de la valeur $A^2 = 0$ qui correspond à l'asymptote horizontale, il reste

$$A^2 = \frac{m_1^2 x^2}{4\gamma_2^2}.$$

Courbes. — La double condition

$$x^2 \gtrless \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\gamma_2}{m_1}$$

correspondra à l'une ou l'autre des deux courbes suivantes pour W en fonction de A^2.

Premier cas :

$$x^2 \geqq \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\gamma_2}{m_1}.$$

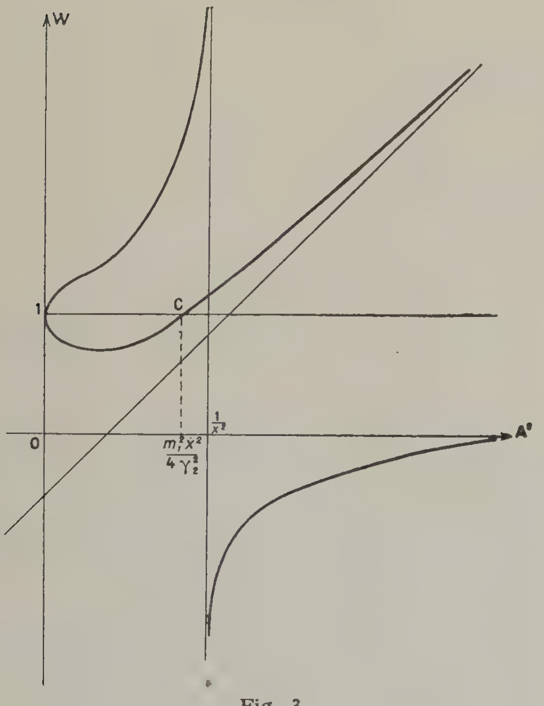


Fig. 3.

L'équation (8) en W a toujours deux racines : La courbe donnant W en fonction de A^2 a l'allure de la courbe de la figure 3.

Deuxième cas :

$$x^2 \leqq \frac{8}{3\sqrt{3}} \frac{\gamma_2}{m_1}.$$

Pour A'^2 et A''^2, on a une racine double en W. Donc,

$$(1 - A^2 x^2) = \left(1 - \frac{2\gamma_2^2 A^4}{m_1^2}\right)^2,$$

et l'on a sûrement

$$W = \frac{1}{1 - A^2 x^2} > 1.$$

D'où la position du point C correspondant à $W = 1$.

On pourrait distinguer les cas où A''^2 est en deçà ou au delà de $\frac{1}{x^2}$, mais la partie intéressante de la courbe est celle qui correspond à ces valeurs inférieures à A'^2.

Si l'on passe alors à la courbe aux pulsations, ω^2 en fonction de m_2^2, on aura les différents cas de

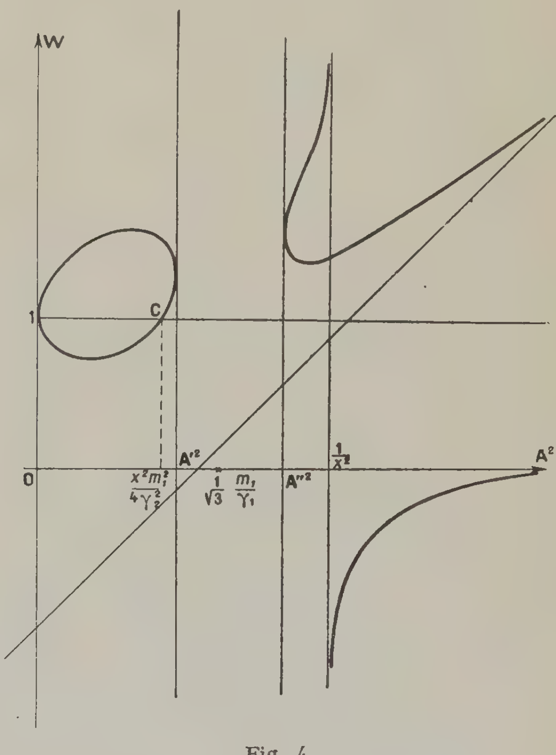


Fig. 4.

la figure 5 pour des valeurs décroissantes de x^2, ou si l'on veut pour des valeurs croissantes de l'amortissement du secondaire.

Nous laissons de côté les branches infinies, qui ne jouent aucun rôle dans les phénomènes étudiés. Pratiquement, on passe assez brutalement des formes I et II à la forme VI. Ce sont d'ailleurs surtout ces deux types extrêmes qu'il s'agit de distinguer, nos raisonnements étant quelque peu entachés d'erreurs, ne serait-ce que du fait que la résistance négative introduite dans le primaire est toujours plus ou moins inductive.

Avec un secondaire fermé peu résistant, on a la forme I même pour un couplage faible. Avec un cadre, dont la résistance de rayonnement est

plus grande, on a facilement l'une ou l'autre forme. Avec une antenne on a ordinairement les dernières formes même pour des couplages assez forts.

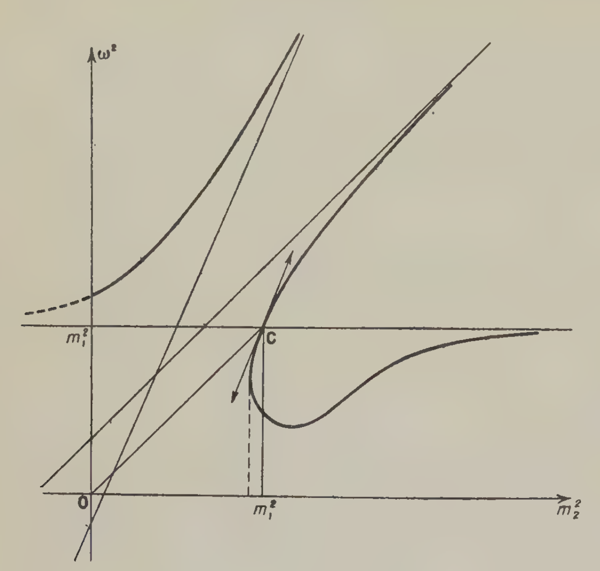


Fig. 5 I.

On peut cependant faire les remarques suivantes : sauf pour les grandes valeurs de x^2, supérieures à $\frac{2\gamma^2}{m_1}$,

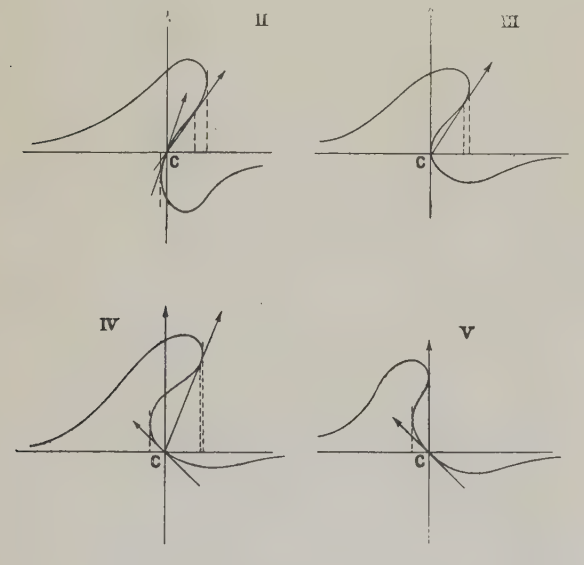


Fig. 5 II à V.

la tangente au point C est plus relevée que l'asymptote correspondant à

$$A^2 = \frac{1}{x^2}\left[\frac{1}{x^2} > \frac{m_1^2 x^2}{4\gamma_2^2}\right].$$

Si, maintenant pour les dernières formes et en particulier pour la forme (6), on considère la tangente au point C à la courbe et la tangente issue de C (racine double de l'équation en W)

$$A^2 = A'^2 < \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{m_1}{\gamma_2},$$

la figure 4 montre que l'on a toujours

$$\frac{m_1^2 x^2}{4\gamma_2^2} < A'^2 < 1.$$

La disposition relative des deux tangentes est donc toujours celle de la figure 6. On verra plus loin combien cette remarque peut être intéressante.

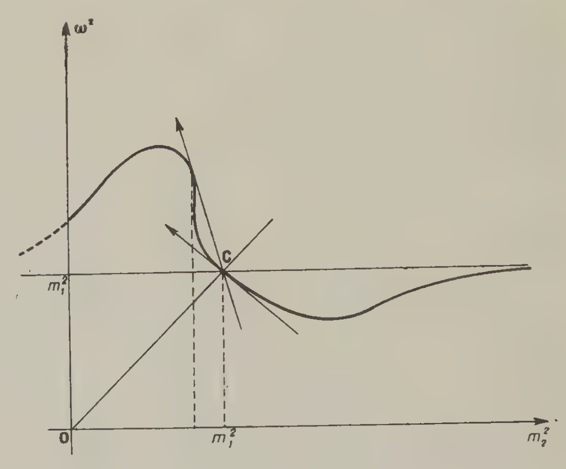


Fig. 5 VI,

2. Étude des amortissements. — Comme l'on a

$$-\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = A^2,$$

γ_1 se trouve être directement proportionnel à A^2. Il est donc facile de suivre ses variations le long de la courbe aux pulsations. On obtient les différents cas de la figure 6 correspondant aux cas de la figure 5.

3. Application au cas d'un oscillateur a lampes. — Mais la résistance négative du primaire ne peut pas prendre n'importe quelle valeur.

Dans le cas d'un oscillateur à lampes, au moment de l'amorçage des oscillations, cette résistance est maxima, mais lorsque l'amplitude augmente, elle diminue et si l'on a un circuit unique elle devient nulle lorsque le phénomène s'est stabilisé et que l'on a des oscillations entretenues d'amplitude constante.

L'étude des oscillateurs montre que l'on peut prendre l'amortissement d'un circuit entretenu sous la forme

$$\gamma_1 = -\alpha_1 + 2\beta_1 L_1\left(\frac{di_1}{dt}\right)^2,$$

α_1 et β_1 étant des constantes positives.

Nous nous contenterons de considérer la valeur moyenne de γ_1 en fonction de l'amplitude du courant et nous écrirons

$$\gamma_1 = -\alpha_1 + \beta_1 L_1 \omega^2 I_1^2.$$

Mais γ_2 étant invariable et positif, γ_1 devra rester négatif, et ne pourra varier qu'entre $(-\alpha_1)$ et zéro.

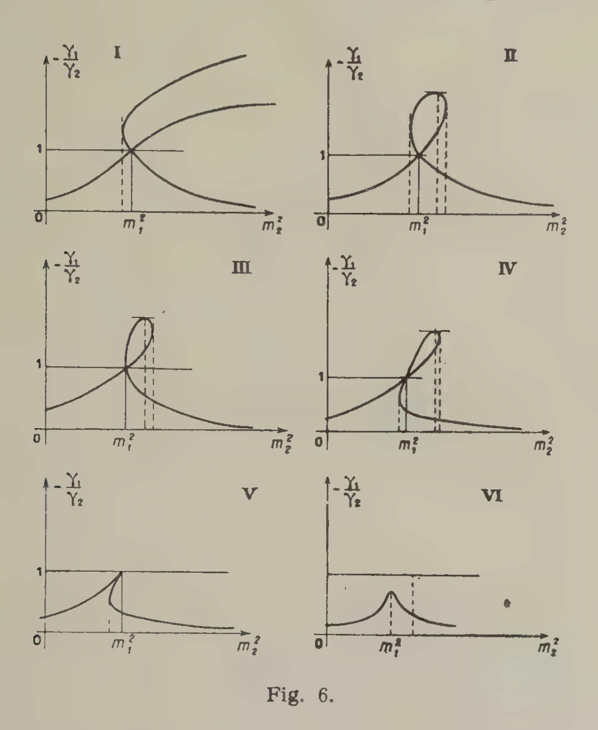


Fig. 6.

On aura quelque chose d'analogue pour A^2 qui est égal à $\left(\frac{-\gamma_1}{\gamma_2}\right)$. Il ne pourra varier qu'entre zéro et $\left(\frac{\alpha_1}{\gamma_2}\right)$. Sur les courbes, le phénomène sera donc limité par deux droites passant par C, l'une horizontale et l'autre telle que

$$A^2 = \frac{\alpha_1}{\gamma_2}.$$

Suivant la position de cette dernière, et la forme de la courbe aux pulsations, il y aura lieu de distinguer plusieurs régimes de fonctionnement :

1° Le cas le plus simple est celui d'un couplage *faible* et d'un oscillateur assez fortement « accroché » (α_1 grand). La droite de fonctionnement

$$CF_1 \left(A^2 = \frac{-\alpha_1}{\gamma_2}\right)$$

ne coupe la courbe des pulsations qu'au point C (*fig.* 7).

Lorsque m_2^2 croît progressivement, on parcourt la courbe en ω^2 également progressivement en passant d'abord par un maximum, puis par un minimum. Pendant ce temps le coefficient d'amortissement γ_1 passe par un maximum en valeur absolue atteint pour une valeur de m_2^2 inférieure à l'accord ($m_2^2 = m_1^2$) (point T de la figure 7)

$$x^2 < \frac{4\gamma_2^2}{m_1^2} - \frac{4\gamma_2^4}{m_1^4}.$$

On peut même se proposer de calculer le désaccord correspondant à ce maximum.

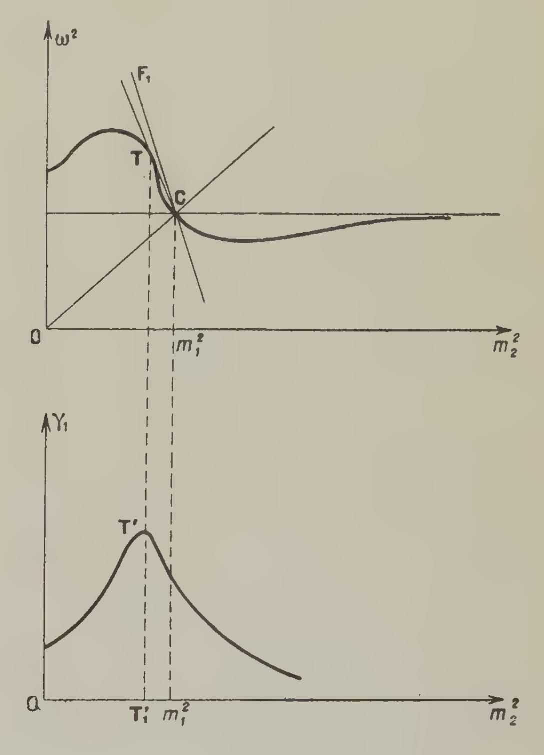


Fig. 7.

On a

$$\frac{\omega^2 - m_2^2}{\omega^2 - m_1^2} = \frac{1}{A'^2}, \qquad \frac{m_1^2 - m_2^2}{\omega^2 - m_1^2} = \frac{1 - A'^2}{A'^2},$$

$$\frac{m_1^2 - m_2^2}{m_1^2} = \frac{\omega^2 - m_1^2}{m_1^2}\,\frac{1 - A'^2}{A'^2} = (W' - 1)\left(\frac{1 - A'^2}{A'^2}\right).$$

Mais on est dans le cas d'une racine double en W. Reportons-nous aux valeurs précédemment trouvées

$$W' = \frac{1 - \frac{2\gamma_2^2}{m_1^2} A'^4}{1 - A'^2 x^2},$$

$$1 - A^2 x^2 = \left(1 - \frac{2\gamma_2^2}{m_1^2} A'^4\right)^2,$$

$$W' = \frac{1}{1 - \frac{2\gamma_2^2}{m_1^2} A'^4}$$

et rappelons que la tangente est à pente négative

$$\frac{m_1^2 x^2}{4\gamma_2^2} < A'^2 < 1.$$

Il vient alors en calculant $(W' - 1)$

$$\frac{m_1^2 - m_2^2}{m_1^2} = 2\frac{\Delta m}{m} = \frac{2\gamma_2^2 \dfrac{A'^2}{m_1^2}}{1 - 2\dfrac{\gamma_2^2}{m_1^2}A'^4}(1 - A'^2),$$

$$\frac{\Delta m}{m} \# \frac{\gamma_2^2 A'^2}{m_1^2}\left(1 + \frac{2\gamma_2^2}{m_1^2}A'^4\right)(1 - A'^2).$$

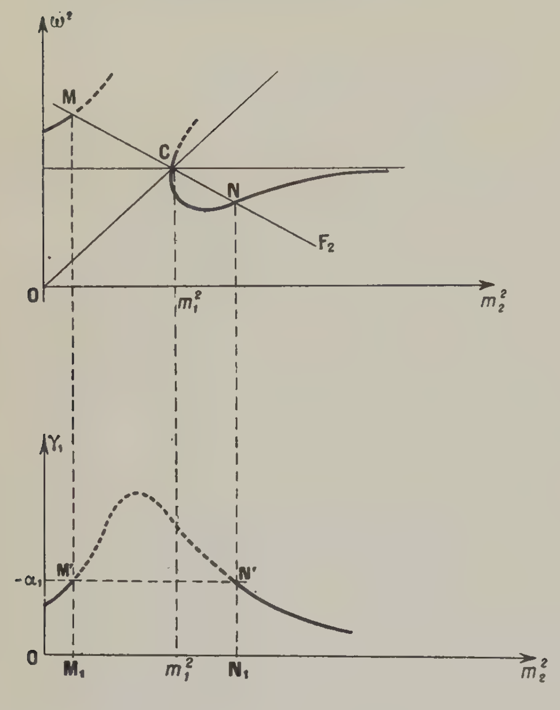


Fig. 8.

A cause de la petite valeur de $\frac{\gamma_2}{m_1}$, cette expression est *sensiblement* maxima pour

$$A'^2 = 1 - A'^2,$$

c'est-à-dire pour

$$A'^2 = \frac{1}{2},$$

ce qui correspond à $\theta = \frac{3\pi}{4}$.

Il vient alors

$$\frac{\Delta m}{m} < \frac{\gamma_2^2}{4 m_1^2} = \frac{\gamma_2^2 T^2}{16\pi^2} = \frac{\delta^2}{160}.$$

Pour

$$\delta = \frac{1}{10}, \quad \text{on a} \quad \frac{\Delta m}{m} < \frac{1}{16\,000},$$

et pour

$$\delta = \frac{1}{100}, \quad \text{on a} \quad \frac{\Delta m}{m} < \frac{1}{1\,600\,000}.$$

Si nous supposons

$$\lambda = 200\,m, \quad N \# 1\,500\,000,$$

la différence des fréquences Δm est de 100 pour le premier cas et de 1 pour le second.

Remarquons d'autre part que l'erreur serait nulle pour $A' = 1$; c'est-à-dire lorsque l'on est à la limite des discontinuités.

2° Si l'oscillateur est faiblement accroché, la courbe est coupée, en deux points M et N par la droite de fonctionnement. Pour ces points, $(-\gamma_1)$ atteint sa valeur maximum α_1. Aussi, l'intervalle MN constitue-t-il une *zone d'extinction* dans laquelle il n'y a pas entretien, et les courants primaire et secondaire restent nuls (*fig.* 8).

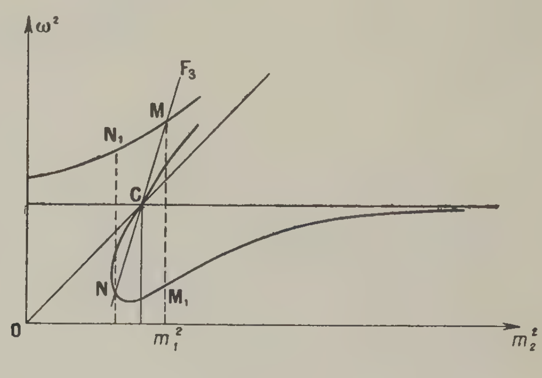


Fig. 9.

Et quand m_2^2 croît progressivement, les oscillations s'éteignent quand on arrive au point M pour ne reparaître que lorsqu'on atteint le point N. Le phénomène est d'ailleurs parfaitement réversible.

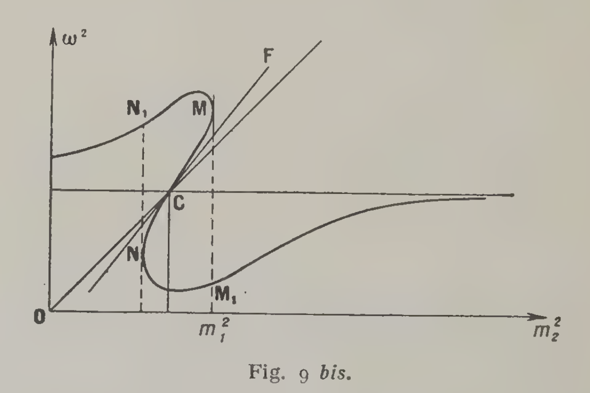


Fig. 9 *bis*.

3° Si, au contraire, $\frac{\alpha_1}{\gamma_2}$ est supérieur à l'unité et si le couplage est fort, on a le cas de la figure 9. m_2^2 croissant, ω''^2 croît progressivement, γ_1 s'approche de sa limite $(-\alpha_1)$, de telle sorte qu'en M le fonctionnement est parfaitement instable. On saute alors brusquement au point de fonctionnement M_1 qui correspond à un régime beaucoup plus stable (CM_1 correspond à une faible valeur de γ_1), puis l'on parcourt ensuite la courbe en ω' à droite de M_1.

Au retour le même phénomène se produit, mais au point N et l'on saute de N en N_1. En fait les discontinuités peuvent se produire avant d'avoir atteint les points M et N.

Cependant, le phénomène de discontinuité peut se produire même lorsque γ_1 reste assez fortement en deçà de sa limite ($-\alpha_1$). Il suffit que l'on atteigne avant un point à tangente verticale (*fig.* 9 *bis*).

Avant que se produise « le saut », le régime de fonctionnement existant est beaucoup moins stable qu'un autre régime qui correspondrait au même réglage, mais on est arrivé là *par raison de continuité* et le régime actuel subsiste par une sorte d'inertie jusqu'au moment où « ça casse », jusqu'au moment où l'on passe à un régime plus stable.

Il y a là comme une loi de « premier occupant » et l'on pourrait aussi dire que ce phénomène dérive du principe d'inertie des régimes existants ou des régimes établis.

4. Étude des intensités. — Cependant, le fonctionnement du système va pouvoir être précisé par l'étude des intensités.

Rappelons en effet les relations

$$\frac{L_2 I_2^2}{L_1 I_1^2} = A^2 = F$$

et

$$\gamma_1 = -\alpha_1 + \beta_1 L_1 I_1^2 \omega^2.$$

Ces deux équations vont nous permettre d'étudier séparément les courants et non plus seulement leur rapport, comme cela avait été fait jusqu'ici.

Posons

$$H_1 = L_1 I_1^2 \omega^2, \qquad H_2 = L_2 I_2^2 \omega^2 \qquad \text{et} \qquad G^2 = \frac{\alpha_1}{\gamma_2}.$$

Nous aurons

$$\frac{H_2}{H_1} = A^2,$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = -\frac{\alpha_1}{\gamma_2} + \frac{\beta_1}{\gamma_2} H_1 = -A^2 = -G^2 + \frac{\beta_1}{\gamma_2} H_1.$$

D'où finalement

$$H_1 = \frac{\gamma_2}{\beta_1}(G^2 - A^2),$$

$$H_2 = \frac{\gamma_2}{\beta_1} A^2 (G^2 - A^2).$$

Nous pouvons, à l'aide de ces expressions, étudier facilement H_1 et H_2, c'est-à-dire les intensités I_1 et I_2 des oscillations en fonction de A^2, c'est-à-dire de m_2^2. Remarquons dès maintenant que H_2 est maximum pour

$$A^2 = \frac{G^2}{2},$$

tandis que H_1 est une fonction linéaire de A^2.

1° Si nous supposons que le couplage est faible et que l'oscillateur est fortement « accroché », nous avons vu que dans ce cas l'amortissement ($-\gamma_1$) passe par un maximum (*fig.* 7), ce qui correspond à un minimum du courant primaire pour le point de la courbe aux pulsations *dont la tangente passe par* C.

Quant au courant secondaire, nous avons dit qu'il était maximum pour

$$A^2 = \frac{G^2}{2}.$$

Or, ceci correspond à deux dispositions possibles des droites caractéristiques.

a. La droite $\frac{G^2}{2}$ a un coefficient angulaire supérieur à celui de la tangente issue de C (*cf.* ci-dessus).

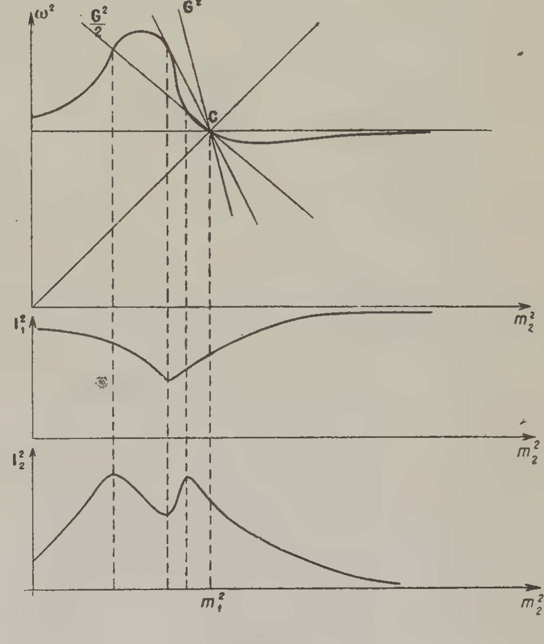


Fig. 10 I.

Cette droite coupe la courbe aux pulsations en deux points donnant deux maxima pour le courant secondaire. Il y a un minimum intermédiaire correspondant à celui du courant primaire (*fig.* 10 I).

b. Si la droite $\frac{G^2}{2}$ ne coupe pas la courbe aux pulsations, H_2 et, par suite I_2 sont maxima pour le point dont la tangente passe par C et l'on a la disposition de la figure 10 II.

Pratiquement d'ailleurs, ces deux cas se ramènent, pour le courant secondaire, à un maximum plus ou moins aplati. Quant au courant primaire, on observe toujours un minimum.

2° Si nous prenons au contraire le cas où la courbe aux pulsations est coupée en deux points correspondant à des pulsations de part et d'autre de m_1^2 (*cf. fig.* 8), nous avons vu qu'il y avait alors une

plage où les oscillations sont impossibles. On peut suivre les variations des courants primaire et secondaire, en remarquant que, dans ce cas, G^2 est inférieur à 1.

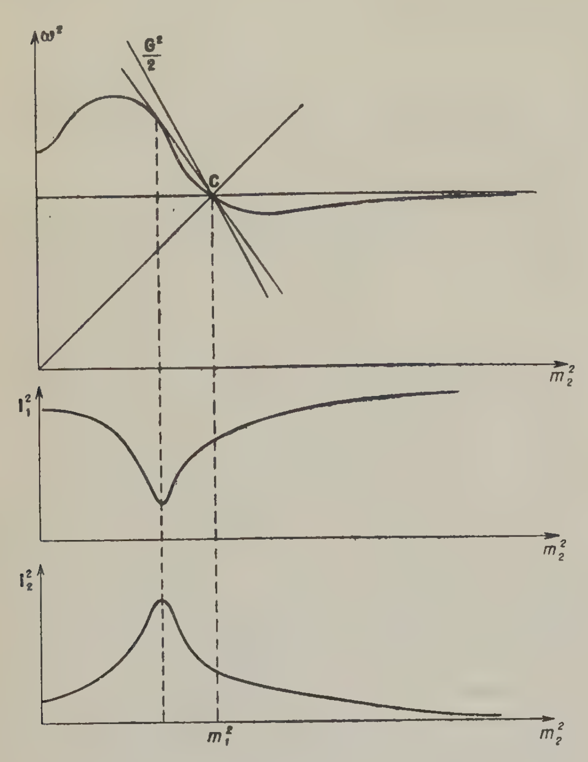


Fig. 10 II.

Il y a donc bien vraiment extinction du phénomène

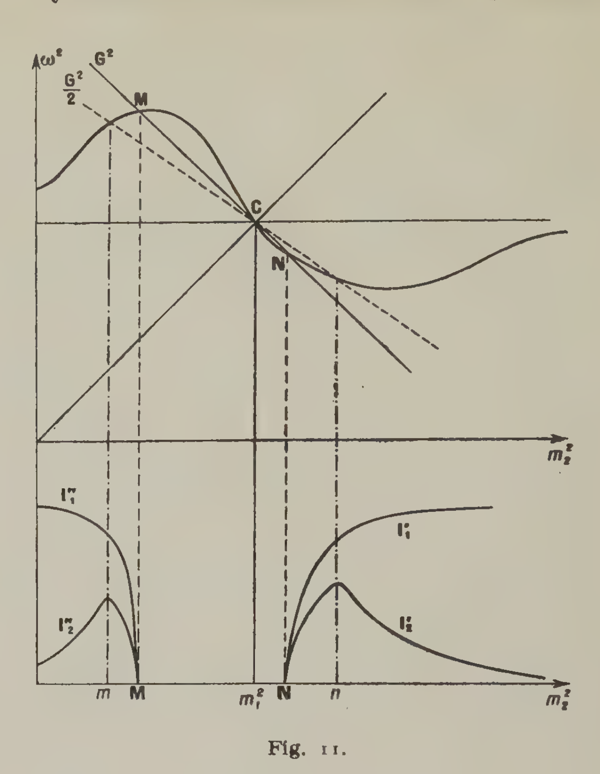


Fig. 11.

aux points M et N, puisque l'intensité des oscillations devient nulle aussi bien dans le primaire que dans le secondaire (*fig.* 11).

m_2^2.	0.		m.		M.		m_1^2.		N.		n.		$+\infty$.
ω''^2	m_1^2				⟶								$+\infty$
$A''^2 = \frac{\omega''^2 - m_1^2}{\omega''^2 - m_2^2}$	ε	↗	$\frac{G^2}{2}$	↗	G^2	↗	1	↗	$G_M^{2''}$		↗		$+\infty$
$H_1'' = K(G^2 - A''^2)$		↘		↘	0		–		–		–		–
$H_2'' = K(G^2 - A''^2)A''^2$	0	↗	Max.	↘	0		–		–		–		–
ω'^2										↗		↗	m_1^2
$A'^2 = \frac{\omega'^2 - m_1^2}{\omega'^2 - m_2^2}$					$G_M^{2'}$	↘	1	↘	G^2	↘	$\frac{G^2}{2}$	↘	0
$H_1' = K(G^2 - A'^2)$	–		–		–		–		0		↗		↗
$H_2' = K(G^2 - A'^2)A'^2$	–		–		–		–		0	↗	Max.	↘	0

3° Dans le cas où G^2 est supérieur à l'unité ($G^2 > 1$) ($\alpha_1 > \gamma_2$), les courbes théoriques de I_1^2 et I_2^2 ne diffèrent pas des précédentes, mais elles

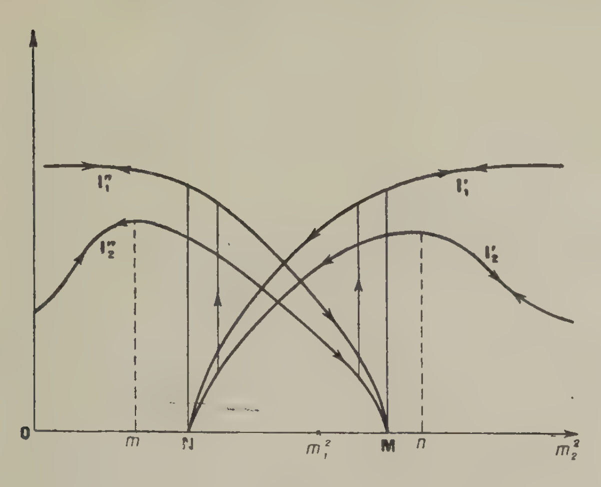


Fig. 12.

chevauchent. Tout se passe comme dans le tableau précédent, comme si le point M est devenu supérieur à m_1^2, et le point N inférieur. Les courbes représentatives des intensités chevauchent donc (*fig.* 12), tandis qu'au point de vue pulsation, nous sommes dans le cas de la discontinuité.

Tant que la pulsation entretenue est ω'', I'' décroît (ainsi que I_2 à partir de m) et, théoriquement I_1'' et I_2'' arrivent à s'annuler en M. A ce moment, la pulsation entretenue devient ω', et les points représentatifs des valeurs des intensités sautent sur les courbes I_1' et I_2', il y a discontinuité pour les intensités comme pour les pulsations.

Cependant, dès que I_1' est devenu supérieur à I_1'' la pulsation ω' si elle existait serait plus stable que ω'' (*cf. fig.* 6). Comme ω'' se maintient encore, il ne peut s'agir, comme nous l'avons dit, que d'un phénomène « d'inertie des régimes établis », ou d'une loi de « premier occupant ».

En pratique d'ailleurs, la discontinuité a lieu avant M, et, au retour, avant N, c'est-à-dire avant que le courant correspondant au régime établi ne soit devenu nul, et cela pour de multiples causes difficiles à mettre en évidence.

Autre représentation de l'intensité et de l'amortissement. — Entre H_2 et H_1, on a la relation

$$H_1 = \frac{\gamma_2}{\beta_1}\left(G^2 - \frac{H_2}{H_1}\right),$$

$$H_2 = G^2 H_1 - \frac{\beta_1}{\gamma_2} H_1^2.$$

Nous avons écrit d'autre part

$$-\alpha_1 + \beta_1 L_1 \omega^2 I_1^2 = -\gamma_2 \frac{L_2 \omega^2 I_2^2}{L_1 \omega^2 I_1^2},$$

ou encore

$$L_2 \omega^2 I_2^2 = \frac{1}{\gamma_2}[-\beta_1 (L_1 \omega^2 I_1^2)^2 + \alpha_1 L_1 \omega^2 I_1^2].$$

La courbe représentative de $L_2 \omega^2 I_2^2$ en fonction de $L_1 \omega^2 I_1^2$ est donc une parabole (*fig.* 13) coupant l'axe des ordonnées aux points

$$L_1 \omega^2 I_1^2 = 0 \qquad \text{et} \qquad L_1 \omega^2 I_1^2 = \frac{\alpha_1}{\beta_1}.$$

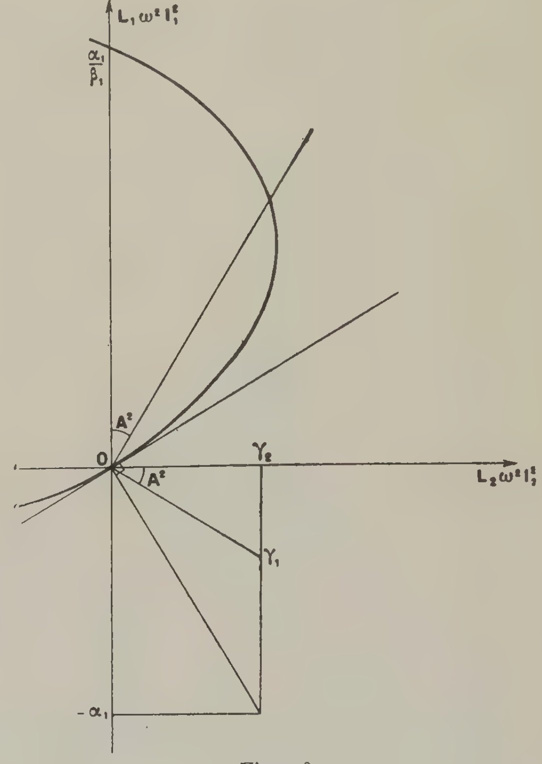


Fig. 13.

Pour avoir le point représentatif de fonctionnement, il suffit de couper par la droite de coefficient angulaire égal à $\frac{1}{A^2}$. On a vu en effet que

$$\frac{1}{A^2} = \frac{L_1 \omega^2 I_1^2}{L_2 \omega^2 I_2^2}.$$

Il suffit en somme, de tracer par zéro la perpendiculaire à la droite de coefficient angulaire A^2.

La tangente à l'origine qui vaut $\frac{\alpha_1}{\gamma_2}$ correspond à la valeur limite de A^2 $\left(\text{égale à } -\frac{\alpha_1}{\gamma_2}\right)$.

Ce mode de représentation est précieux, pour la vérification ultérieure de cette théorie. C'est *la parabole aux intensités*, facile à obtenir expérimentalement.

Conclusion de l'étude théorique. — Par une simple étude des conditions de stabilité des oscilla-

teurs à secondaire non entretenu, nous avons pu étudier plusieurs possibilités de phénomènes et rechercher dans quelles conditions ils s'établissent le plus facilement.

Nous allons voir maintenant dans quelle mesure cette théorie est vérifiée par l'expérience et comment l'interprétation des faits expérimentaux en limite, pour ainsi dire, la validité.

B. **Étude expérimentale.** — Nous avons utilisé, pour étudier ces phénomènes, un oscillateur à une seule lampe, à circuit oscillant sur la plaque, et à

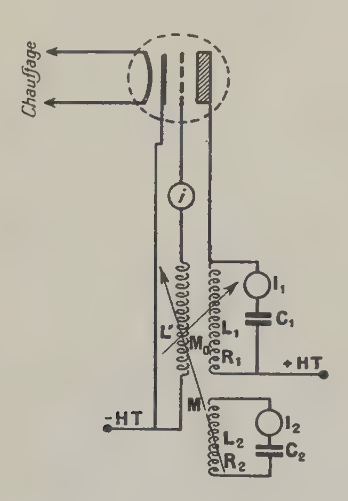


Fig. 14.

couplage grille-plaque variable. Ce schéma, essentiellement classique, est un de ceux qui donnent les meilleurs résultats et permettent les mesures les plus faciles et les plus diverses (*fig.* 14).

Au circuit oscillant proprement dit, est couplé de façon variable un circuit secondaire dont la pulsation propre m_2 est variable grâce au condensateur C_2 (En réalité, nous avions disposé deux condensateurs en parallèle dont l'un de très faible capacité fonctionnait en dernier).

La valeur des condensateurs C_1 et C_2 est d'environ 1/1000e de μF. Ils peuvent être étalonnés, mais leur variation relative suffit pour les mesures que nous avons faites.

Les selfs sont des nids d'abeilles à broches interchangeables, montées sur variocoupleurs à longs manches d'ébonite pour assurer à la fois un réglage précis et une protection efficace contre les effets de main. Les longueurs d'onde ont varié de 500 à 3000 m suivant les expériences.

Suivant le type de lampe utilisé, nous avons modifié la valeur de la polarisation-grille; nous l'avons prise nulle pour l'ensemble des mesures décrites ici.

La triode utilisée est une E 424 N ou une E 409 miniwatt Philips à chauffage indirect, ce qui donne une plus grande stabilité dans l'émission électronique, en raison de la très grosse inertie calorifique du filament et de la cathode.

La tension-plaque, prise sur une batterie d'accumulateurs, variait de 150 à 300 V, suivant les expériences. On peut, par ce procédé, régler facilement la stabilité de l'oscillateur. Il n'est pas indispensable de shunter la batterie par une faible capacité.

Méthodes de mesures. — La stabilité de l'oscillateur dépend de la tension d'anode et du couplage grille-plaque M_0.

Une valeur relative de cette stabilité est donnée par les indications du milliampèremètre de grille i.

Il y a intérêt à ne pas donner à M_0 des valeurs trop fortes, qui provoqueraient une importante apparition d'harmoniques pouvant compliquer le phénomène (il y a en effet, également couplage par les harmoniques).

La mesure des courants primaire et secondaire se fait au moyen des milliampèremètres thermiques I_1 et I_2. On aurait pu étudier les variations relatives de ces courants par les variations de la différence de potentiel aux bornes des condensateurs, mesurer au voltmètre amplificateur. Les pulsations du primaire et du secondaire se mesurent par lecture directe des graduations des condensateurs variables, après étalonnage préalable des circuits oscillants.

Enfin, la pulsation entretenue est étudiée avec un ondemètre de précision, par couplage très lâche au moyen d'une petite bobine auxilaire. La recherche de la résonance est facilitée par l'emploi d'un voltmètre électronique aux bornes du circuit oscillant du contrôleur.

Résultats expérimentaux. — Nous avons cherché à obtenir les divers cas possibles tant pour les courbes aux pulsations que pour les courbes aux intensités (*fig.* 15).

Les trois cas caractéristiques sont :

a. Zone de silence (soit x^2 faible, soit α_1 faible ou γ_2 fort). C'est le cas de *la courbe* I.

b. Discontinuité (x^2 fort et α_1 fort).

Nous voyons un tel phénomène sur la courbe II, avec stabilité *apparente* plus grande pour le régime préexistant.

c. Cas intermédiaire. — C'est celui de la courbe III, où l'on s'approche beaucoup de la valeur des caractéristiques du système où il y aura discontinuité. On a un simple accident très aigu pour les courants (*cf.* le cas théorique de la figure 10-I).

Parabole aux intensités. — Pour vérifier les résultats de la théorie que nous avons développée, nous avons tracé pour quelques cas particuliers, la courbe donnant I_1^2 en fonction de I_2^2.

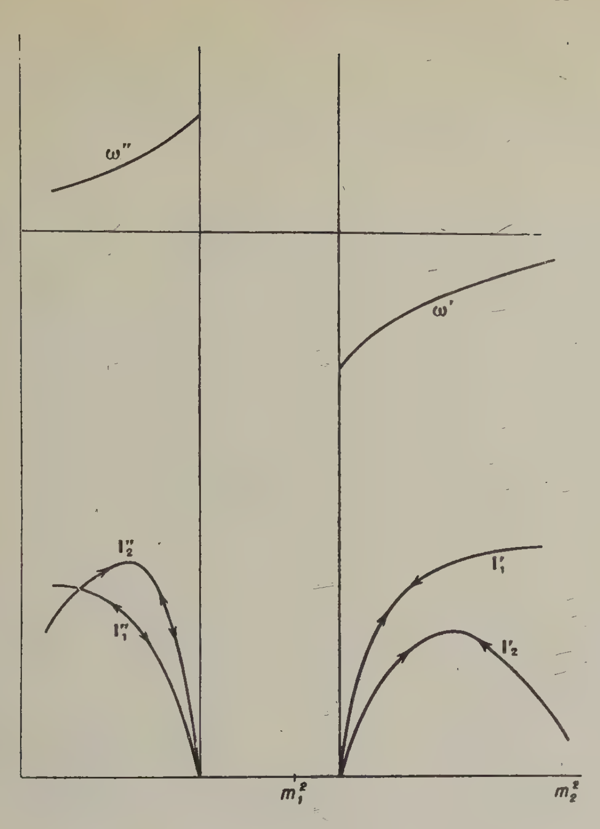


Fig. 15 I.

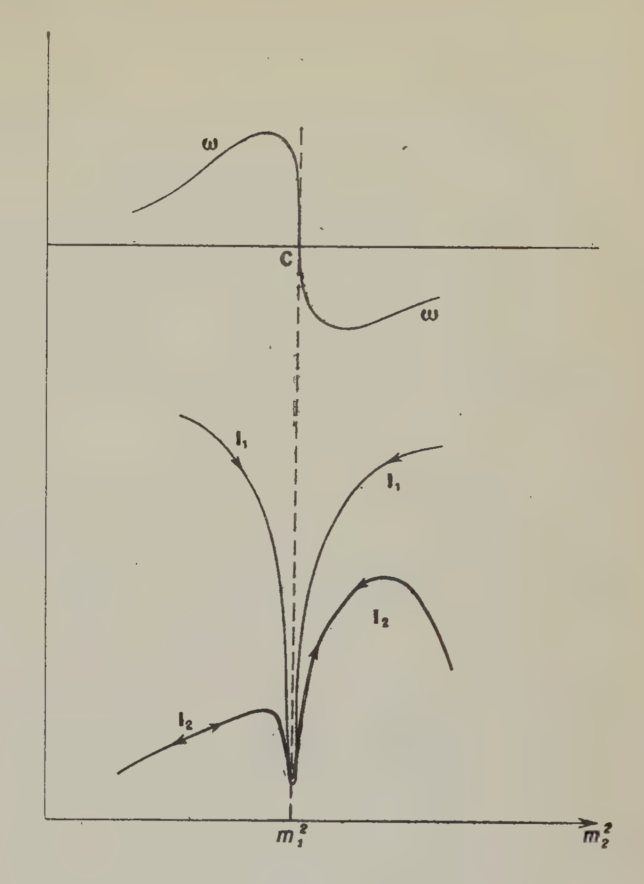


Fig. 15 III.

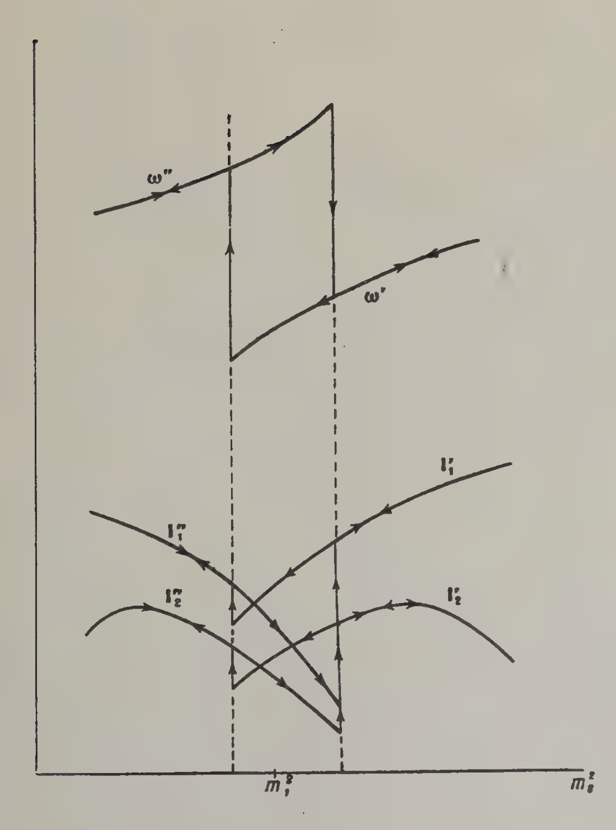


Fig. 15 II.

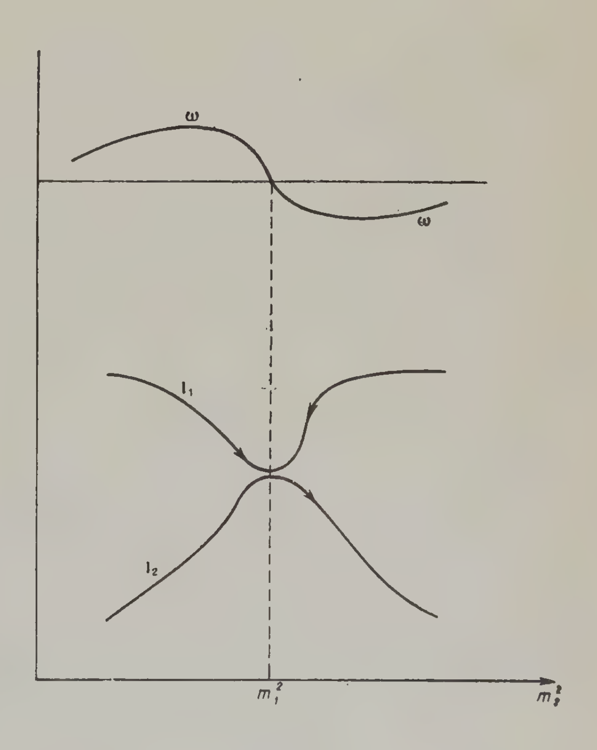


Fig. 15 IV.

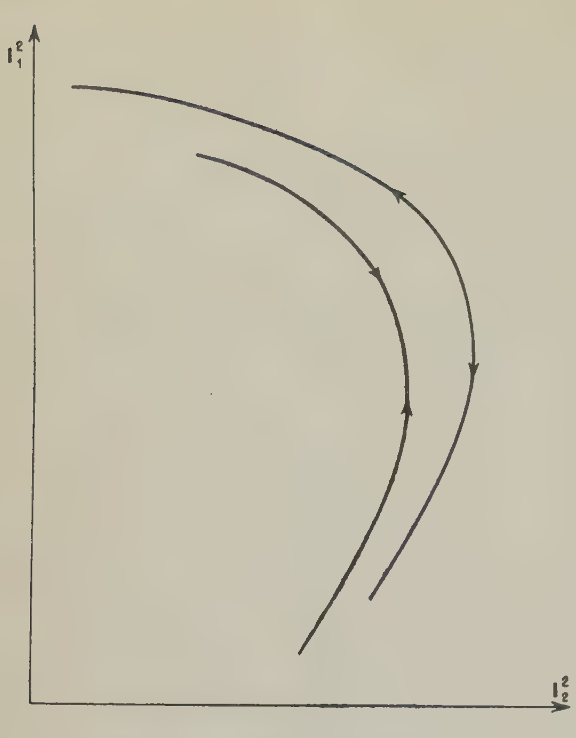


Fig. 16.

A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 16, deux paraboles relatives aux courbes II et III précédentes. Les échelles sont d'ailleurs arbitraires, ce qui explique que ces paraboles extrapolées ne passent pas par l'origine sur cette représentation.

CONCLUSIONS. — Ces expériences donnent des résultats que la théorie interprète et prévoit. Il n'est cependant jamais possible de se trouver, expérimentalement, sur les branches moyennes de la courbe aux pulsations, car il n'est pas possible d'établir, dès le début, un régime instable. De tels régimes ne peuvent exister que si leur instabilité apparaît peu à peu après une zone de stabilité. Il y a alors inertie des régimes établis, assurant l'entretien de phénomènes instables tant dans le sens de m_2 croissant que de m_2 décroissant.

Cette propriété d'*entraînement* est très fréquente en physique et l'intérêt de l'étude actuelle est d'avoir pu pousser la théorie de ce phénomène jusqu'au bout et d'en avoir vérifié expérimentalement le bien-fondé.

Manuscrit reçu le 5 décembre 1942.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX DE CHLORHYDRATE DE CONICINE

Par JEAN JAFFRAY.

Sommaire. — Les cristaux orthorhombiques de chlorhydrate de conicine présentent le phénomène du croisement des axes optiques et deviennent uniaxes vers 0,620 μ à la température ordinaire. La mesure de la radiation d'uniaxie λ_0, de l'angle extérieur des axes optiques $2E$, de la biréfringence des lames g^1 perpendiculaires à la bissectrice aiguë, a été réalisée sur une large partie du spectre et entre 0° et 50°.

Différentes méthodes de mesure, se complétant mutuellement, ont été utilisées. On insiste plus particulièrement sur la suivante : examen du spectre cannelé quand la lame g^1, primitivement normale au faisceau incident, a tourné d'un certain angle A autour de la normale au plan des axes optiques; la position de la cannelure d'ordre zéro donne la radiation pour laquelle $2E = 2A$. Cette méthode permet d'avoir $2E$ avec précision aux environs de la radiation d'uniaxie précisément dans la région où les autres méthodes se trouvent en défaut.

Tableaux de résultats numériques. Graphiques et formules représentatives.

I. — Introduction.

La conicine (ou coniine ou cicutine) est la propyl-2-pipéridine; on la connaît sous les formes dextrogyre, lévrogyre et racémique. Elle se combine à Cl H pour donner le chlorhydrate de conicine $C_8H_{17}N, ClH$.

Les cristaux de chlorhydrate de conicine racémique, dont il est question dans cette étude, appartiennent au système orthorhombique; les paramètres indiqués par Dufet [1] :

$$a : b : c = 0,8664 : 1 : 0,4108$$

ont été vérifiés par des mesures d'angles sur les cristaux que j'ai utilisés.

Ces cristaux se présentent généralement comme l'indique la figure 1; les faces les plus développées sont g^1, m, a^1, h^1.

Les premiers renseignements sur les propriétés optiques de ces cristaux ont été donnés par von ZEPHAROWICH [2]. Les mesures de cet auteur semblent indiquer que le cristal devient uniaxe pour une radiation du spectre visible et qu'il présente le phénomène de croisement des axes optiques, déjà observé sur de nombreux cristaux orthorhombiques.

Une première étude m'a montré [3] que la longueur

d'onde d'uniaxe λ_0 est voisine de 0,620 μ à la température ordinaire, et que le plan des axes optiques est h^1 (100) pour les radiations de longueur d'onde

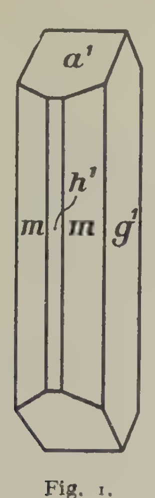


Fig. 1.

supérieure à λ_0, p (001) pour les radiations de longueur d'onde inférieure à λ_0. Les lames g^1 sont perpendiculaires à la bissectrice aiguë des axes optiques. Le cristal étant positif, l'indice suivant Oy est n_g. Pour $\lambda > \lambda_0$, l'indice pour les vibrations

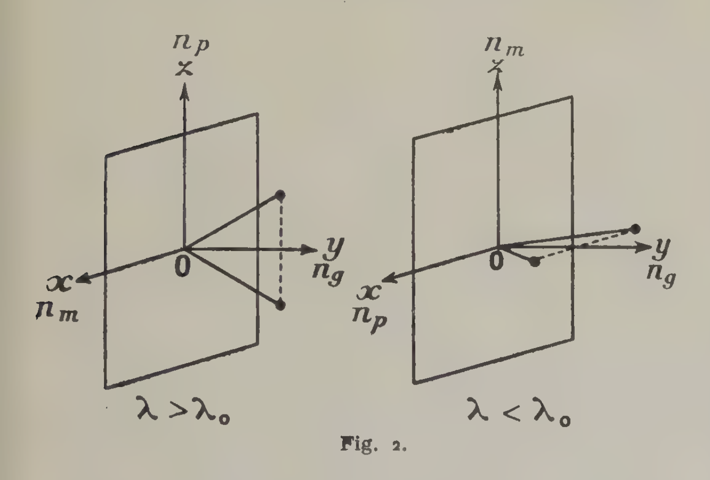


Fig. 2.

parallèles à Oz est n_p et n_m pour les vibrations parallèles à Ox. Pour $\lambda < \lambda_0$, c'est l'inverse; la biréfringence b des lames g^1 est donc $b = n_m - n_p$ (*fig.* 2).

Les cristaux utilisés alors n'offraient pas toute garantie au point de vue homogénéité et pureté. Aussi, j'ai repris cette étude [4] en utilisant deux lames cristallines nouvelles, parallèles à g^1, ayant pour épaisseur 2,08 mm et 2,30 mm. J'ai, de plus, amélioré les procédés de mesure; enfin, j'ai étudié avec soin l'action des variations de température qui ont un effet notable sur la valeur des grandeurs optiques de ce cristal.

II. — Description des montages.

Les grandeurs optiques qui ont été mesurées sont :

1° la longueur d'onde d'uniaxe λ_0, pour des valeurs de la température comprises entre 0° et 50°;

2° la biréfringence b des lames g^1, pour différentes valeurs de la longueur d'onde (entre 3400 Å et 8200 Å) et pour différentes températures (entre 0° et 50°);

3° l'angle extérieur $2E$ des axes optiques pour différentes valeurs de la longueur d'onde (entre 4500 Å et 8000 Å) et entre 0° et 50°. La biréfringence et l'angle $2E$ s'annulent simultanément quand le cristal devient uniaxe.

A. Principe des méthodes de mesure. — La biréfringence b des lames g^1 pour différentes valeurs de λ est donnée par le montage classique de Fizeau et Foucault en lumière blanche parallèle. Le spectre cannelé est observé visuellement dans le visible et photographié dans l'ultraviolet, le rouge extrême et le début de l'infrarouge. La frange dont l'ordre d'interférences est nul donne la radiation d'uniaxie; il n'y a pas d'ambiguïté sur l'ordre d'interférences des franges, car les lames étudiées sont minces.

Pour la mesure de $2E$, une méthode de mesure unique est insuffisante pour toute la région du spectre explorée. En effet, on utilise généralement dans ce but les figures d'interférences en lumière monochromatique convergente des lames perpendiculaires à la bissectrice aiguë. Or, ici, l'épaisseur des lames g^1 est fixée une fois pour toutes et elle est faible. Quand le retard provoqué par la lame est faible (ce qui arrive lorsque la biréfringence est faible, c'est-à-dire $2E$ petit), les lignes neutres sont larges et floues et leur visée directe (appareil de Soleil) ou leur examen sur une photographie donne pour $2E$ ou tang E une valeur très incertaine. La mesure de $2E$ par les figures d'interférences ne peut donc donner des résultats précis que pour des radiations suffisamment éloignées de la radiation d'uniaxie.

Aux environs de l'uniaxie, j'ai utilisé, pour mesurer $2E$, la méthode suivante : sur la lame g^1, placée entre deux nicols croisés dont les sections principales sont à 45° de la verticale, faisons tomber un faisceau parallèle de lumière blanche, perpendiculairement à la lame supposée verticale. Observons au spectroscope la lumière émergente : on observe un spectre cannelé. Repérons la frange d'ordre zéro (biréfringence nulle). Faisons tourner la lame d'un angle A autour d'une verticale, normale au plan des axes optiques (supposé horizontal). La frange d'ordre zéro vient occuper une nouvelle position dans le spectre et donne la longueur d'onde de la radiation pour laquelle le demi-angle extérieur des axes optiques vaut A. Comme le plan des axes optiques occupe deux positions à 90° l'une de l'autre

suivant que la longueur d'onde est supérieure ou inférieure à λ_0, on fera donc deux séries de mesures pour deux positions de la lame. Ce montage semble n'avoir été que rarement utilisé (*fig.* 3).

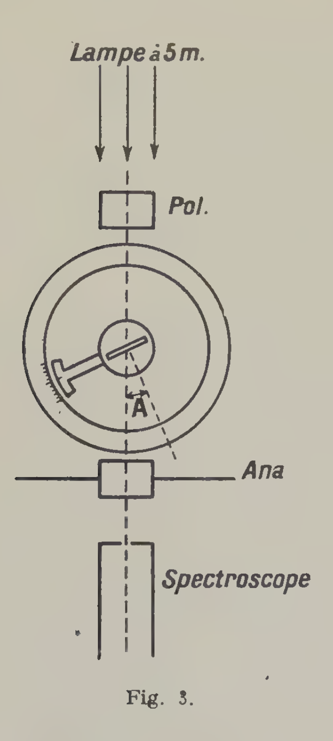


Fig. 3.

L'observation et la photographie des figures d'interférences permet la mesure de la biréfringence d'une lame perpendiculaire à la bissectrice aiguë; cette méthode a été utilisée dans le rouge et le début de l'infrarouge où les cannelures sont peu nombreuses.

B. **Montages en lumière convergente.** — J'ai utilisé d'abord pour mesurer 2 E l'appareil classique de Soleil dans lequel polariseur et analyseur étaient des nicols. Mais comme il était malaisé d'entourer le support orientable de la lame d'une enveloppe presque close pour pouvoir y faire varier la température, j'ai adopté le dispositif suivant :

Sur la plate-forme horizontale d'un goniomètre, on dispose verticalement la lame cristalline de façon que le plan des axes optiques soit perpendiculaire à l'axe du goniomètre, c'est-à-dire horizontal. A l'aide d'un condenseur de microscope, on fait tomber sur la lame un faisceau convergent de lumière monochromatique qui a été polarisée par la traversée d'un nicol dont la section principale a été réglée à 45° de la verticale. La figure d'interférence est observée à l'aide d'une lunette de faible grossissement dont l'objectif est précédé d'un nicol d'orientation réglable. La lunette et le tube qui porte le condenseur sont fixes; seule est mobile la plate-forme portant la lame cristalline. Cette plate-forme est recouverte d'un cylindre de carton garni d'amiante sur lequel est enroulée une résistance chauffante; ce dispositif permet de faire des mesures pour différentes températures de la lame. Le cylindre est percé de deux trous de dimensions juste suffisantes pour laisser passer la lumière. En amenant les lignes neutres de la figure d'interférences sur le fil vertical du réticule de la lunette par rotation du cristal, on a immédiatement 2 E.

Pour le rouge extrême et le début de l'infrarouge, j'ai utilisé la photographie des figures d'interférences. Pour les radiations visibles et ultraviolettes, le problème est résolu depuis longtemps; du côté de l'ultraviolet, la limite est imposée par la transparence du baume qui sert à coller les nicols (0,30 μ environ). Du côté du proche infrarouge, il ne semble pas y avoir d'obstacles depuis qu'on possède des plaques sensibles à ces radiations. Pourtant, les données numériques sur les cristaux dans ce domaine sont encore rares. Le montage proposé par Sève [5] avec deux nicols, peut servir sans modifications; on peut même remplacer le nicol analyseur par une tourmaline sans augmenter trop la durée de pose, du moins jusqu'à 0,84 μ, ce qui a l'avantage d'améliorer le champ de l'appareil.

Ayant réalisé pour un autre dessein (1) un appareil analogue à celui de Sève avec un nicol comme polariseur, je l'ai appliqué à l'étude des lames g^1 de chlorhydrate de conicine. Comme je ne possédais que des plaques Infraguil (Guilleminot), je me suis provisoirement limité à 0,84 μ. Pour réaliser un éclairage monochromatique, on a utilisé la raie 0,77 μ du potassium dans le Bunsen, les raies du néon voisines de 0,81 μ, après filtration par un verre rouge (qui correspondent au maximum de sensibilité des plaques Infraguil). Enfin un petit monochromateur simple a permis d'isoler des bandes spectrales étroites de λ moyenne 0,82 et 0,84 μ.

C. **Montage en lumière parallèle.** — Le montage réalisé permet à la fois l'observation ou la photographie des spectres cannelés et la mesure de l'angle 2 E pour des longueurs d'onde voisines de l'uniaxie et à différentes températures.

On utilise un goniomètre; le collimateur et la lunette ont été enlevés; dans le support du premier, on a monté un nicol polariseur. Le nicol analyseur est sur un support séparé, permettant l'orientation du plan de polarisation. La source lumineuse est une lampe à incandescence de 500 W placée à 5 m de l'appareil; le faisceau utile qu'elle envoie dans l'appareil est pratiquement parallèle.

(1) Pour mesurer sur les figures d'interférences la biréfringence b de lames p d'aragonite. J'ai vérifié que la formule proposée par Sève (*Bul. Soc. Phys.*, n° **355**, 1934) pour représenter b en fonction de λ et vérifiée par lui jusqu'au début du rouge, représente convenablement les phénomènes à 1 pour 100 près au moins jusqu'à $\lambda = 0,82$ μ (résultats non publiés).

Le réglage comprend les opérations suivantes. Les sections des nicols croisés sont réglées à 45° de la verticale. La lame cristalline est diposée sur une lame carrée d'ébonite bien dressée, percée d'un trou, la trace du plan h_1 étant parallèle à l'un des bords. Pour orienter la lame perpendiculairement à la plate-forme, on observe son image par réflexion dans la glace de la plate-forme. Par rotation de la plate-forme, le plan de la lame est disposé à peu près perpendiculairement au faisceau incident. On dispose un spectroscope à la suite de l'appareil. On repère la cannelure zéro et l'on fait tourner la plate-forme d'angles petits A_1, A_2, ..., de part et d'autre de la position initiale. Pour ces différentes orientations, la cannelure zéro occupe dans le spectre les positions λ_1, λ_2, ... La courbe $A(\lambda)$ a une forme parabolique : le sommet de la courbe donne la valeur de A pour laquelle g^1 est perpendiculaire au rayon moyen du faisceau. Quand tous ces réglages sont terminés, on constate que les cannelures sont très noires et que leur centre est facile à repérer.

Pour les mesures, dans le cas du spectre visible, on fait suivre l'analyseur d'un spectroscope à prisme de flint; pour l'extrême rouge et le très proche infrarouge, on photographie le spectre cannelé sur plaques Infraguil, en disposant à la suite de la lunette du spectroscope un appareil photographique réglé pour l'infini; pour l'ultraviolet, l'analyseur est suivi d'un petit spectrographe à optique de quartz utilisant des plaques Fulgur. Le spectre cannelé a été ainsi étudié depuis 0,84 μ jusqu'à 0,32 μ, limite imposée par le baume qui colle les nicols et non par les cristaux de chlorhydrate de conicine qui, comme je l'ai vérifié, restent transparents jusqu'au delà de 2000 Å. Comme il a été expliqué précédemment, la lame peut être portée à une température connue par chauffage électrique. De plus les spectres cannelés sont observés ou photographiés entre nicols croisés ou parallèles.

Tel qu'il est, le montage sert à la mesure de $2E$ aux environs de la longueur d'onde d'uniaxie. Supposons que dans le réglage précédemment rapporté, le plan p soit horizontal. Si nous faisons tourner la plate-forme d'un angle A à partir de la position pour laquelle le faisceau est perpendiculaire à la lame, la cannelure zéro se déplace vers le violet et vient occuper dans le spectre la longueur d'onde λ; $2E = 2A$ pour cette longueur d'onde ($\lambda < \lambda_0$). Si le plan h^1 est horizontal, une rotation de la plate-forme va entraîner un déplacement de la cannelure zéro vers le rouge, et nous aurons ainsi $2E = 2A$ pour les longueurs d'onde supérieures à λ_0.

En pratique, chaque mesure est faite pour deux rotations A de signes contraires, et l'on obtient chaque fois une vérification de la correction du réglage. L'expérience m'a montré qu'au delà de $A = 12°$ environ le spectre cannelé perd beaucoup de sa netteté; la méthode permet donc de mesurer $2E$ dans p et h^1 tant que sa valeur est inférieure à une vingtaine de degrés c'est-à-dire justement quand les autres méthodes manquent de précision.

D. **Précision des mesures.** — *a. Sur la longueur d'onde d'uniaxie.* — Les cannelures ne sont jamais très fines; elles possèdent un maximum de netteté quand le montage optique est correct. Il y a donc toujours une certaine incertitude sur la position de leur centre. De plus, pour la commodité des observations, il faut ouvrir suffisamment la fente du spectroscope. C'est pourquoi j'estime que λ_0 ne doit être connu à chaque température qu'à 5 Å près. Le dernier chiffre significatif du tableau I ne doit donc être retenu qu'à titre d'indication. Cette incertitude de 5 Å est d'ailleurs celle qu'on rencontre quand on détermine graphiquement λ_0 à partir des courbes donnant $2E$ ou b en fonction de λ.

b. Sur la biréfringence b. — On a $b = \frac{k\lambda}{e}$, k étant parfaitement connu. $\frac{db}{b} \leq \frac{d\lambda}{\lambda} + \frac{de}{e}$; e est mesuré à 1/200e près au moins, $d\lambda$ est de l'ordre de 5 Å, λ moyen vaut 6000 Å; $\frac{d\lambda}{\lambda}$ est de l'ordre de 1/100e.

Ce rapport n'a d'ailleurs pas une valeur constante : $\frac{d\lambda}{\lambda}$ est certainement inférieur au 1/100e dans la région violette du spectre et peut être supérieur à 1/100e dans le début de l'infrarouge. Cette erreur moyenne de 1 à 2 pour 100 sur b légitime l'emploi des figures d'interférences pour la mesure de b dans le début de l'infrarouge [6].

c. Sur 2 E. — La précision sur la mesure de $2E$ est très variable suivant la région du spectre.

Aux environs de l'uniaxie, la méthode employée est très précise puisque, avec un bon réglage initial, $2E$ est connu avec une précision de l'ordre des graduations du cercle divisé et la longueur d'onde de la cannelure à 5 Å près.

La précision redevient bonne à l'extrémité violette du spectre, car les lignes neutres sont très fines et permettent de bons pointés. J'estime que $2E$ est connu à 10′ près au moins. Mais dans la région jaune et verte du spectre et dans l'extrême rouge, la précision est faible; $2E$ peut n'être connu qu'à 30′ près.

La température est mesurée dans chaque expérience avec une précision de quelques dixièmes de degré.

III. — **Résultats.**

1° *Longueur d'onde d'uniaxie.* — La longueur d'onde d'uniaxie λ_0 croît régulièrement avec la température, mais la loi de variation n'est qu'approxi-

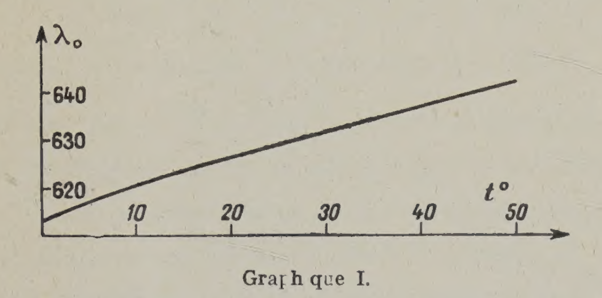
mativement linéaire, la courbe $\lambda_0(t)$ étant concave vers le bas (*graphique* I); elle est bien représentée entre 0° et 50° par la formule

$$\lambda_0 = 0,6130 + 0,00077\,t - 0,000004\,t^2,$$

comme le montre le Tableau suivant :

TABLEAU I (Graphique I).

t.	0.	10.	20.	30.	40.	50.
λ_0 calculé..	0,6130	0,6203	0,6268	0,6325	0,6374	0,6415
λ_0 mesuré.	0,6130	0,6204	0,6265	0,6318	0,6370	0,6418
Différence.	0,0000	-0,0001	0,0003	0,0007	0,0004	-0,0003



Graphique I.

2° *Biréfringence des lames g^1.* — *a.* Convenons de compter positivement la biréfringence pour $\lambda < \lambda_0$ et négativement pour $\lambda > \lambda_0$; les deux courbes construites en portant λ en abscisses se raccordent pour $\lambda = \lambda_0$.

Si, comme l'a proposé Sève [5], on porte en abscisses $\frac{1}{\lambda^2}$, l'ensemble des deux courbes a presque l'apparence d'une droite (*graphique* II). Une formule unique comme

$$b = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

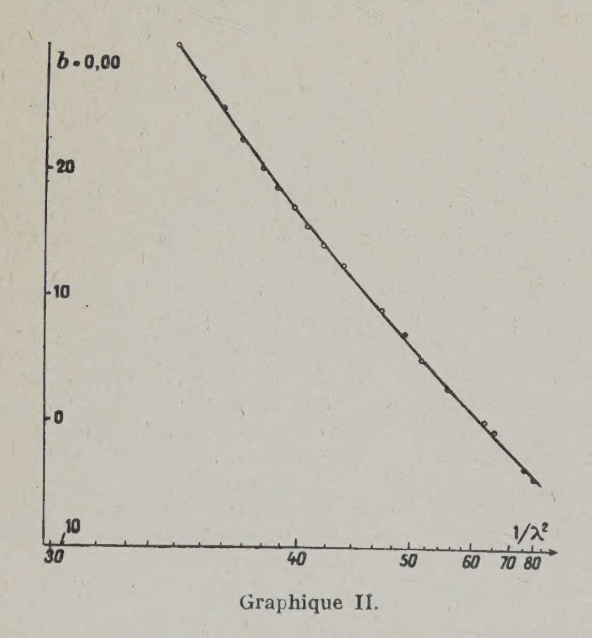
où A, B, C sont des constantes, suffit pour représenter les variations de b entre 0,34 μ et 0,82 μ, à température constante. Par exemple, le Tableau II donne b mesuré et b calculé par la formule

$$b = -0,000940 + \frac{0,000331}{\lambda^2} + \frac{0,000014}{\lambda^4},$$

à la température 23°.

TABLEAU II.

λ.	b calculé.	b mesuré.	Différence.
0,34	0,00296	0,00300	-0,00004
0,40	167	165	2
0,50	060	059	1
0,60	008	010	-0,00002
0,628	001	000	1
0,70	-0,00021	-0,00022	1
0,80	-0,00039	-0,00043	-0,00004



Graphique II.

(1) On ne possède actuellement que très peu de renseignements sur les variations avec t de la longueur d'uniaxie des cristaux présentant le croisement des axes optiques.

b. Si pour une longueur d'onde donnée λ, on mesure la biréfringence b_λ d'une lame g^1 à différentes températures, on constate que b_λ est une fonction linéaire de la température, entre 0° et 50°

$$b_{\lambda,t} = b_{\lambda,0} + at.$$

Le Tableau III indique que a varie peu avec λ, entre 0,34 μ et 0,82 μ.

TABLEAU III.

λ.	$b_{50} - b_0$.	$a = \frac{1}{50}(b_{50} - b_0)$.
7500.....	0,000080	0,0000160
7000.....	80	160
6500.....	86	172
6000.....	90	180
5500.....	90	180
5000.....	90	180
4500.....	92	184
4000.....	0,000095	0,0000190

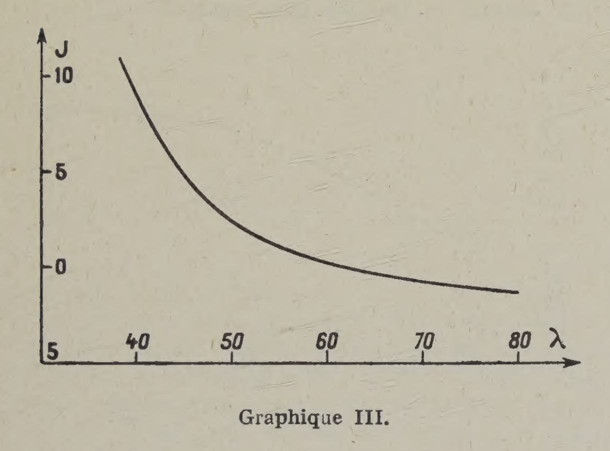
Prenons comme valeur moyenne de $a = 0{,}0000018$; on obtient comme formule générale :

$$b_{\lambda,t} = b_{\lambda,0} + 0{,}0000018\,t.$$

c. L'ordre d'interférence $J = \frac{b}{\lambda}$ décroît constamment quand λ croît, en s'annulant pour la longueur d'onde d'uniaxie (*graphique* III). Il est possible que J passe par un minimum pour une certaine longueur d'onde; on a, en effet, approximativement;

$$J = A\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^3}\right), \qquad \text{d'où } \frac{dJ}{d\lambda} = \frac{A}{\lambda^2}\left(\frac{3\lambda_0^2}{\lambda^2} - 1\right),$$

qui s'annule pour $\lambda = \lambda_0\sqrt{3}$. Le minimum de J aurait donc lieu vers $\lambda = 1\,\mu$. Ce résultat n'a pu être vérifié directement, mais il me semble fort probable par analogie avec la cérusite (5,7), la calamine [7], le sel de Seignette ammoniacal et le



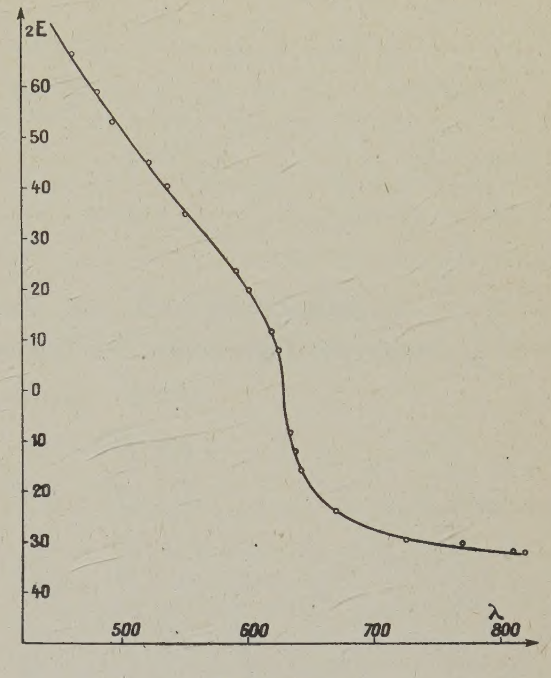
Graphique III.

carbonate d'argent ammoniacal [8], cristaux orthorhombiques qui présentent le phénomène de croisement des axes optiques et un minimum de J pour les lames taillées perpendiculairement à la bissectrice aiguë des axes optiques.

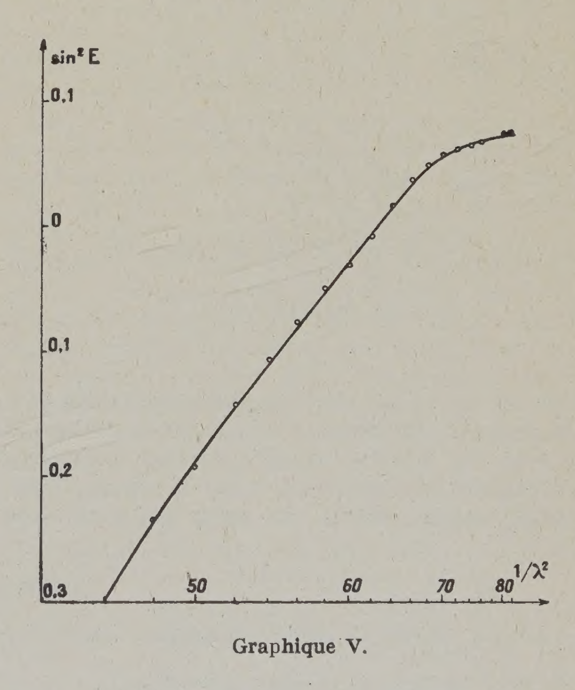
D'après ce qui précède, l'ordre d'interférences croît avec la température pour chaque longueur d'onde.

3° *Angle extérieur 2 E des axes optiques.* — *a.* La courbe donnant $2\,E$ en fonction de λ, construite en comptant positivement $2\,E$ quand le plan des axes optiques est p et négativement quand ce plan est h^1, se compose de deux parties analytiquement différentes qui se raccordent parfaitement au point d'abscisse λ_0, où la tangente est verticale et qui est, par conséquent, un point d'inflexion. Pour $\lambda < \lambda_0$, la courbe est d'abord concave vers les petites longueurs d'onde, puis la concavité change de sens pour $\lambda = 0{,}480\ \mu$ environ; la croissance de $2\,E$ devient alors plus rapide et sa valeur atteint 90° pour $\lambda = 0{,}420\ \mu$. Pour $\lambda > \lambda_0$, la courbe reste concave vers les grandes longueurs d'onde dans la limite de mes expériences (*graphique* IV, $t = 23°$).

On a trouvé des courbes présentant la même allure pour le sel de Seignette ammoniacal [5] et le dibenzoylméthanenol [9], mais, pour les autres cris-



Graphique IV.



Graphique V.

taux, des mesures suffisamment précises et étendues manquent encore.

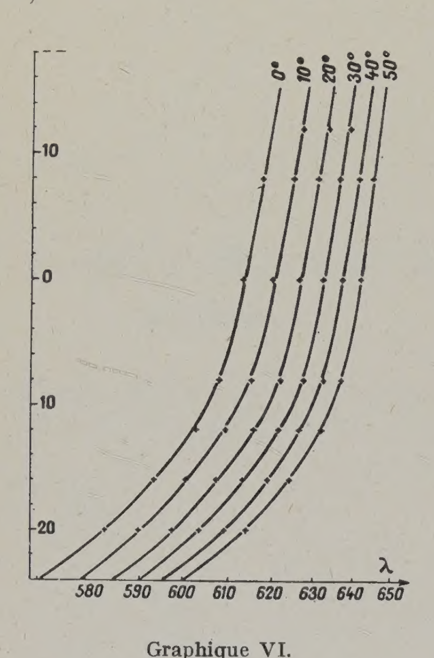
Au lieu de porter $2\,E$ en ordonnées et λ en abscisses, il est particulièrement simple, comme l'a indiqué

Sève [10], de prendre comme variable $\frac{1}{\lambda^2}$ et de porter en ordonnées $\sin^2 E$ quand le plan des axes est h^1, $-\sin^2 E$ quand le plan des axes est p; les deux courbes donnent encore l'apparence de la continuité quand on traverse l'axe des abscisses et l'ensemble a une allure très simple comme le montre le graphique V ($t = 23°$).

TABLEAU IV.

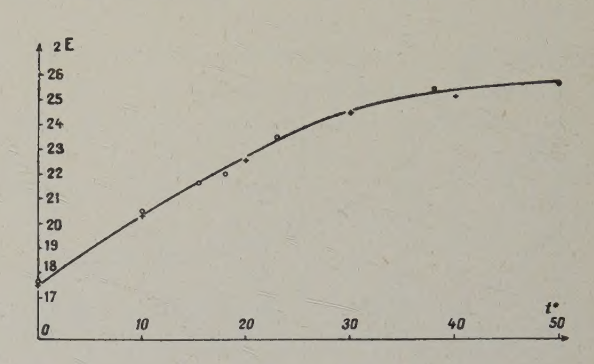
Température	0°.	10°.	15°5'.	18°.	20°.	23°.	30°.	33°.	40°.	50°.
$2E$ (graphique)	17°30'	20°18'	-	-	22°35'	-	24°30'	-	25°10'	-
$2E$ (mesure directe)	17°40'	20°30'	21°40'	22°	-	23°30'	-	25°30'	-	25°40'

b. Quand la température varie, les courbes $\sin^2 E\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ conservent la même forme et se déduisent



Graphique VI.

l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des abscisses, si toutefois $2E$ reste suffisamment petit. Le sens de cette translation est tel que, lorsque la température croît, les axes contenus dans h^1 se rapprochent, tandis que ceux qui sont dans p s'écartent. Ceci résulte du graphique VI qui résume les résultats des mesures de $2E$ pour différentes températures obtenues par le montage en lumière parallèle et différentes orientations de g^1 autour de l'axe normal au plan des axes optiques.



Graphique VII.

Du faisceau de courbes tracées pour différentes températures, on peut déduire la variation de $2E$ avec la température pour une longueur d'onde donnée. A titre d'exemple, le tableau IV et le graphique VII indiquent les résultats obtenus pour la lumière jaune du sodium.

Ce travail a été exécuté au Lycée Rollin. M. A. Cotton a bien voulu s'y intéresser; je lui en suis infiniment reconnaissant.

Manuscrit reçu le 1er février 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] DUFET, *Recueil de données numériques. Optique*, 1899, **2**, p. 666.
[2] VON ZEPHAROWICH, *Gr. Zeits.*, 1882, **6**, p. 82.
[3] J. JAFFRAY, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 132.
[4] J. JAFFRAY, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **215**, p. 21.
[5] P. SÈVE, *J. de Physique*, sér. VI, 1920, **1**, p. 161.
[6] P. SÈVE, *Bull. Soc. Franç. Miner.*, 1920, **18**, p. 9.
[7] P. SÈVE, *J. de Physique*, sér. VI, 1924, **5**, p. 249.
[8] GAUDEFROY, *Bull. Soc. Franç. Minér.*, 1923, **20**, p. 46.
[9] S. RÖSCH, *Z. Kryst.*, 1927, **65**, p. 680.
[10] P. SÈVE, *Ann. Phys.*, 1932, **17**, p. 13.